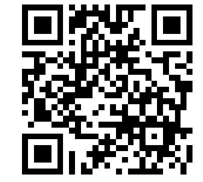
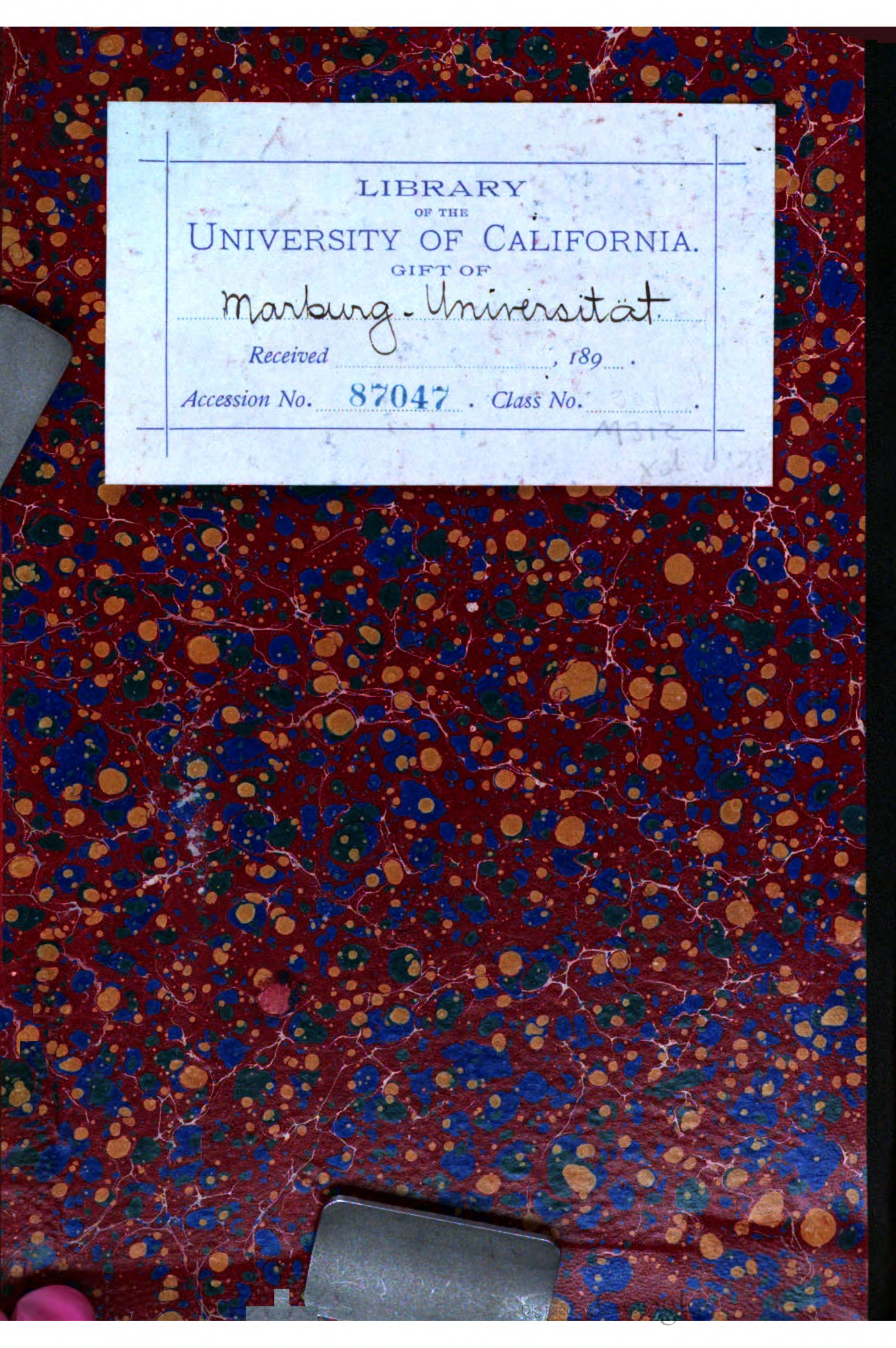
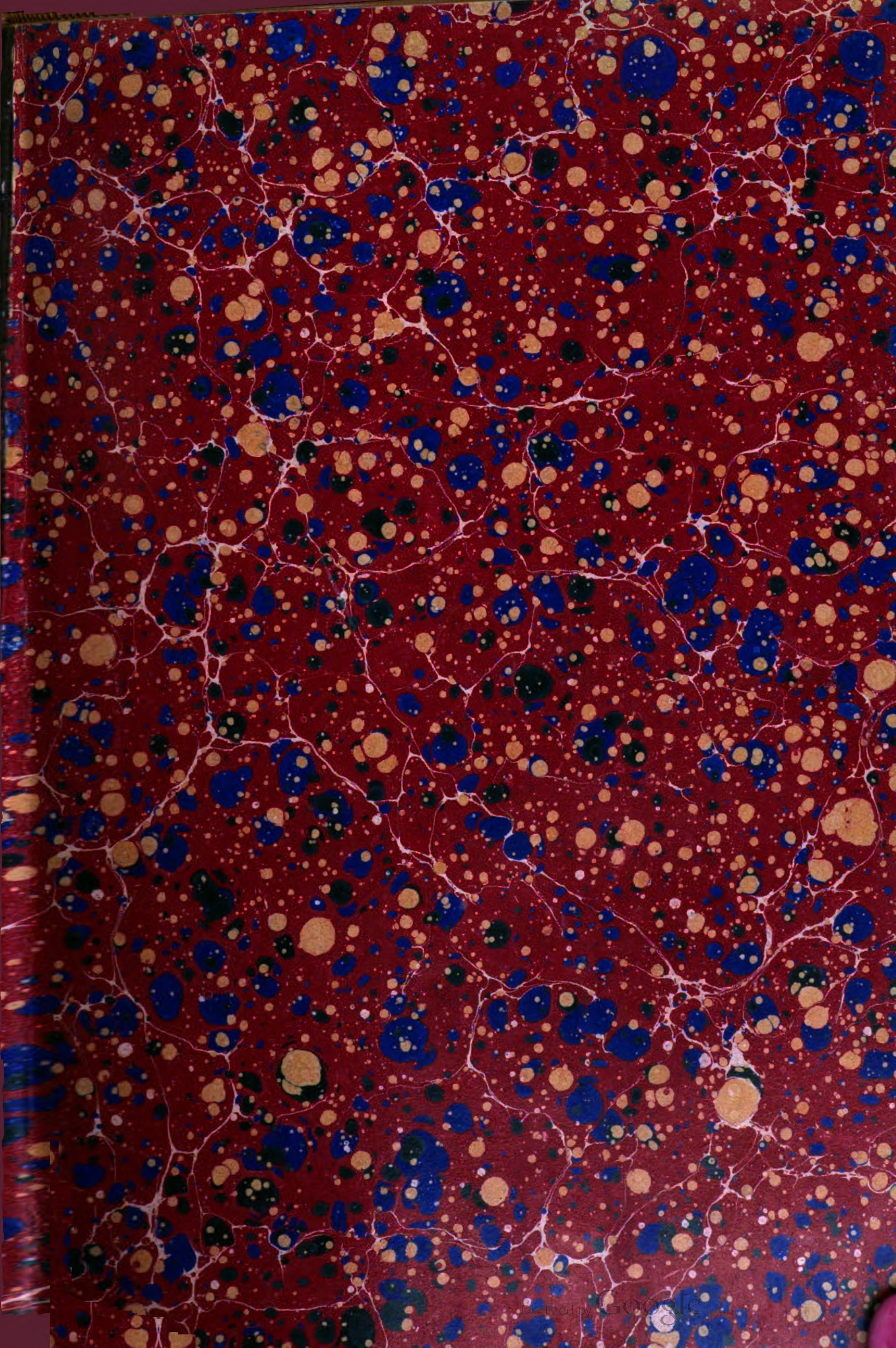





UC-NRLF
B 2 868 681


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Marburg-Universität
Received , 189 .
Accession No. 87047 . Class No.





Beiträge

zur

Molekulargewichtsbestimmung

an krystallisierten Substanzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität
Marburg

vorgelegt von

Walter Würfel
aus Zerbst.



MARBURG.
Buchdruckerei von Joh. Hamel.
1896.

Von der Fakultät als Dissertation angenommen am 15. August 1896.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Wir unterscheiden die Stoffe nach gewissen äusseren Eigenschaften in gasförmige, flüssige[1]) und krystallisierte. Die Bestrebungen, das Wesen der drei Aggregatzustände auf gewisse molekulare Eigenschaften der Stoffe zurückzuführen, sind verhältnismässig alt. Von den genannten Zuständen zeichnet sich der gasförmige bekanntlich durch die grosse Einfachheit und durchgreifende Gültigkeit seiner Gesetzmässigkeiten aus; deshalb lag die Annahme nahe und war auch durchaus gerechtfertigt, den Stoffen in diesem Zustande den denkbar einfachsten Bau ihrer Moleküle zuzuschreiben — eine Annahme, die durch chemische Beziehungen, welche zwischen den reagierenden Gasen bestehen, auf das Beste gestützt wurde.

Wenn es nun so als ein glücklicher und auch nach dem heutigen Stande unseres Wissens noch durchaus berechtigter Gedanke erscheinen muss, den Stoffen im gasförmigen Aggregatzustande im allgemeinen physikalische Moleküle zuzuschreiben, die mit den chemischen identisch sind, so lag es zwar nahe, war aber nicht glücklich und eigentlich auch durch nichts gerechtfertigt, den Grund für die geringere Einfachheit des flüssigen und krystallisierten[2]) Zustandes in der geringeren

1) „Flüssige im engeren Sinne, da uns O. Lehmann auch flüssige Krystalle kennen gelehrt hat. Siehe Zeitschr. f. phys. Chem. *4*, 462 ff. 1889; *5*, 427 ff. 1890; *18*, 91 ff. 1895. Wied. Ann. *40*, 401 ff. 1890; *41*, 525 ff. 1890.

2) Es ist nicht mehr zeitgemäss, den dritten Aggregatzustand als den festen zu bezeichnen, indem die amorphen festen Körper wie Pech, Bernstein, Glas (meist durch muschligen Bruch ausgezeichnet), ihrem ganzen Verhalten nach zu den Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung gehören.

Einfachheit der physikalischen Moleküle zu suchen, aus welchen man sich die festen und flüssigen Stoffe zusammengesetzt dachte.

Bei der Verdichtung eines Gases zu einer Flüssigkeit sollen nach dieser Ansicht eine Anzahl von physikalisch einfachen Gasmolekülen zu komplexen Flüssigkeitsmolekülen zusammentreten, und ganz analog sollen sich krystallisierte Stoffe durch besonders komplizierte, gesetzmässig gebaute „Krystallmoleküle“ auszeichnen. Derartige Anschauungen, so mangelhaft sich auch bei kritischer Prüfung ihre wissenschaftlichen Stützen erweisen, herrschten nicht nur, sie herrschen auch gegenwärtig noch fast unumschränkt, wie ein Blick in die neueste einschlägige Litteratur zeigt.

Gegen derartige Vorstellungen, besonders gegen die Irrlehre vom Krystallmolekül ankämpfen zu helfen, war der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Wenn wir uns nun nach Mitteln und Wegen umsehen, welche es ermöglichen, Molekulargewichtsbestimmungen an Stoffen, welche den verschiedenen Aggregatzuständen angehören, auszuführen, so finden wir nur wenig gangbare Wege, die uns zudem grösstenteils erst im Laufe der letzten Jahre erschlossen sind.

Die Avogadro'sche Hypothese, dass alle Gase (bei nicht sehr hohem Druck und nicht sehr niederer Temperatur) unter sonst gleichen Bedingungen in der Volumeinheit eine (sehr nahe) gleiche Anzahl physikalischer Moleküle enthalten, ist zum wichtigsten und bestbegründeten fundamentalen Satze unserer modernen allgemeinen physikalischen und theoretischen Chemie geworden, so dass W. Nernst seinem vorzüglichen Lehrbuch den Titel geben konnte „Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik“. Dieser Satz, verbunden mit den bekannten Gasgesetzen, ermöglichte die verschiedenen allbekannten Methoden, bei Gasen die relative Grösse der physikalischen Moleküle zu ermitteln. Andere Sätze zur Bestimmung der fraglichen Grösse waren

bis vor wenigen Jahren nicht bekannt. Man war deshalb hinsichtlich der Moleküle flüssiger und krystallisierter Stoffe lediglich auf Spekulationen angewiesen, die zum Teil sehr abenteuerlicher Natur waren. So machte noch vor wenigen Jahren (1890), als der Avogadro'sche Satz durch die genialen Verallgemeinerungen van't Hoff's, durch die glücklichen Ideen Arrhenius' und durch die scharfsinnigen Deduktionen Nernst's im Siegeslauf fast das ganze Gebiet der physikalischen Chemie eroberte, der amerikanische Mineraloge T. S. Hunt den sonderbaren Versuch, diesem so weittragenden Satze die denkbar ausgedehnteste Bedeutung zu geben, indem er ihn einfach auf alle chemisch homogenen Substanzen aller drei Aggregatzustände übertrug. Alle Stoffe sollten also hiernach unter sonst gleichen äusseren Bedingungen im gleichen Volumen eine gleiche Anzahl von physikalischen Molekülen enthalten; das relative Gewicht der letzteren musste also gleich dem relativen Volumgewicht der Stoffe sein.

Hunt hat denn auch auf Grund dieser seiner durchaus willkürlichen, ganz in der Luft schwebenden Verallgemeinerung die Krystallmoleküle verschiedener Mineralien „berechnet",[1]) wobei sich z. B. für den Kalkspat und Quarz die Formeln 584 $CaCO_3$ und 945 SiO_2 ergaben. Ganz abgesehen von allem Anderen ergiebt schon die folgende kleine Ueberlegung die ganze Unhaltbarkeit der Hunt'schen Auffassung. Der Ausdehnungskoefficient der Krystalle ist ein sehr verschiedener, von Stoff zu Stoff wechselnder, aber in jedem Falle ein sehr viel kleinerer als derjenige der Gase. Wenn man nun mit Hunt dem Avogadro'schen Satz durchgreifende Gültigkeit zuerkennen will, so kommt man zu dem widersinnigen Schluss, dass die Zusammensetzung der Krystallmoleküle sich kontinuierlich mit der Temperatur ändert und dass durchgehends die Komplexität mit der Temperatur zunimmt.

1) Chem. News 62, 302—306; 317—319.

Nachdem so während langer Perioden die physikalische Molekulargewichtsbestimmung an die Anwendung des zunächst nur für Gase gültigen Avogadro'schen Satzes geknüpft war, konnte erst vor zehn Jahren ein unerwarteter und dabei gewaltig grosser und nachhaltiger Fortschritt auf dem Gebiete verzeichnet werden, als van't Hoff die Anwendbarkeit des Avogadro'schen Satzes auf Lösungen entdeckte.

Die dunkle Ahnung so mancher hervorragenden Forscher aus dem Gebiete der Chemie und Physik, dass in dem Zustande gasförmiger und gelöster Stoffe eine weitgehende Uebereinstimmung bestehe, fand hier ihre weitgehendste Bestätigung. Es erwies sich in der That als zulässig von der Natur des Lösungsmittels ganz abzusehen und die gelösten Stoffe als Gase zu behandeln, für die das vom Lösungsmittel eingenommene Volum gewissermassen nur den zur Verfügung stehenden Raum darstellte.

Wenn nun auch diese Errungenschaft einen gewaltigen Fortschritt für den praktisch arbeitenden Chemiker bedeutete, indem sie die Möglichkeit mit Hülfe des Avogrado'schen Satzes Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen von der relativ kleinen Anzahl der unzersetzt flüchtigen Verbindungen auf das grosse Heer der unzersetzt löslichen übertrug, so war hiermit für die Bestimmung chemisch homogener Flüssigkeiten doch noch nichts erreicht.

Erst die letzten drei Jahre haben auch hier Früchte gezeitigt. Nachdem Guye [1]) zunächst versucht hatte, die kritische Dichte zur Entscheidung der Frage nach dem Molekulargewicht flüssiger Stoffe beim kritischen Punkte heranzuziehen, hat er später gezeigt, [2]) dass sich auch aus dem Verhältnis der kritischen Koeffizienten zur Molekularrefraktion das Molekulargewicht bei der kritischen Temperatur herleiten

1) Compt. rend. 112, 1257; 1891.
2) Compt. rend. 119, 852; 1894.

lässt. Andererseits giebt, wenn p der Druck bei der absolut gemessenen Temperatur T, pc der kritische Druck und Tc die absolut gemessene kritische Temperatur einer Substanz ist, die Formel

$$f = \frac{\log pc - \log p}{Tc - T} \cdot T$$

für f eine Konstante (zwischen 2, 8 und 3,1), wenn die Flüssigkeit ihren Molekularzustand beibehält, der Wert für f wird aber grösser, wenn sie ihn ändert. Somit kennt man das Molekulargewicht bei der kritischen Temperatur und kann entscheiden, ob es bei niederen Temperaturen dasselbe bleibt.

Weiterhin hat Ramsay zum Teil in Verbindung mit Shields gezeigt,[1]) dass man aus der molekularen Oberflächenenergie Methoden zur Bestimmung der molekularen Komplexität von Flüssigkeiten herleiten kann [2]). Sowohl die Rechnungen von Guye wie auch die von Ramsay und Shields führten nun in vorzüglicher Uebereinstimmung, aber in direktem Gegensatz zu früheren Anschauungen, zu dem bemerkenswerten Resultat, dass der Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand im allgemeinen mit keiner Aenderung in der Komplexität der Moleküle eines Stoffes verbunden ist.

Die Moleküle eines Stoffes als Gas und als Flüssigkeit unterscheiden sich vielmehr wesentlich nur durch ihren Energieinhalt, ein in Bezug auf die moderne energetische Richtung sehr beachtenswertes Resultat.

Ebenso wichtig und interessant wie diese Regel sind auch ihre Ausnahmen. Neigung zur Bildung komplexer Flüssigkeitsmoleküle verraten nämlich ganz allgemein nur die Alkohole, Säuren und Wasser, mit einem Wort alle Hydroxylverbindungen, ausserdem vereinzelt Aceton, Propionitril und

1) cf. z. B. Phil. Trans 1893 A 662 ff; Zeitschr. f. phys. Chem. *12*, 431 ff. 1893; *15*, 106 ff. 1894.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. *15*, 111 ff. 1894.

Nitroäthan. Es sind dies aber gerade diejenigen Substanzen, von denen wir Komplexität der Flüssigkeitsmoleküle erwarten mussten, weil sie schon als Gase und in verdünnteren flüssigen Lösungen zum Teil ziemlich weitgehende Neigung zur Bildung komplexer Moleküle an den Tag legen. Diese weitgehende Uebereinstimmung bildet natürlich eine wertvolle Stütze für das Zutreffende der Deduktionen Guye's, Ramsay's und Shield's.

Nachdem sich so gezeigt hatte, dass sich der gasförmige und der flüssige Aggregatzustand wenigstens bei der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Stoffe nicht durch verschiedene Grösse der physikalischen Moleküle unterscheiden, blieb nur noch übrig, dasselbe auch für den krystallisierten Zustand nachzuweisen. Hier fehlte jedoch noch vor drei Jahren, wie Nernst in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie hervorhebt (S. 227), jede Andeutung eines zu dem ersehnten Ziele führenden Weges. Zwar hatte es van't Hoff in seiner Arbeit „Ueber feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmungen an festen Körpern" sehr wahrscheinlich gemacht, dass seine Behandlung der flüssigen Lösungen sich auch werde auf homogene Mischungen fester Körper übertragen lassen, jedoch lag bis dahin noch keine einzige diesbezügliche exakte Messung vor.[1]) Wenn nun auch inzwischen an einem System — Wasser, Kautschuk, Aether — von F. W. Küster eingehende Messungen ausgeführt wurden, so haben dieselben zwar die Spekulationen van't Hoff's bezüglich der festen Lösungen im allgemeinen auf das glänzendste bestätigt,[2]) einen direkten Aufschluss über das Molekulargewicht homogener fester Stoffe konnte man jedoch auf diesem Wege gerade so wenig erreichen, wie das Studium

1) Die Angaben von Troost und Hautefeuille über die Tension des Palladiumwasserstoffes haben sich als sehr fehlerhaft herausgestellt.

2) Zeitschr. f. phys. Chem *13*, 445 ff. 1894.

der flüssigen Lösungen Aufschluss über die Molekulargrösse homogener Flüssigkeiten gegeben hatte. Immerhin aber war durch die citierte Arbeit die praktische Durchführbarkeit von Molekulargewichtsbestimmungen auf das schlagendste erwiesen.

War dies nun auch kein direkter Weg, so war es doch wenigstens ein indirekter zu dem uns vorschwebenden Ziele. Bei den festen Lösungen bietet sich nämlich noch ein Anhaltspunkt, der bei den flüssigen fehlt: der Isomorphismus. In einem späteren seiner „Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen“ hat F. W. Küster darauf hingewiesen,[1]) dass bei isomorphen Mischungen für den Bau der physikalischen Moleküle der Bestandteile weitgehendste Uebereinstimmung vorausgesetzt werden muss, dass es hier also auch vollständig gerechtfertigt erscheint, Resultate, welche bezüglich der Molekulargrösse der „gelösten“ Substanz erhalten werden, auf die Moleküle des homogenen krystallisierten Lösungsmittels zu übertragen. Der Autor hat deshalb, wie er in der zuletzt angeführten Arbeit mitgeteilt hat, eingehend die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems — Wasser, Naphtalin, β-Naphtol — studiert, von welchen Stoffen die beiden letztgenannten befähigt sind, eine vollständige isomorphe Mischungsreihe zu bilden. Die Untersuchung ergab sowohl bei Anwendung des Verteilungssatzes als auch des Satzes von der Löslichkeitsverminderung in vorzüglicher Uebereinstimmung, dass die Krystallmoleküle des Naphtalins und des β-Naphtols relativ sehr einfach zusammengesetzt sind, indem sie nur aus je zwei chemischen Molekülen der Verbindungen bestehen, so dass ihnen die Formeln 2 ($C_{10}H_8$) und 2 ($C_{10}H_8O$) zukommen. Auch die alte Streitfrage, ob bei der Bildung isomorpher Mischkrystalle die Krystallmoleküle selbst aus den chemisch differenten Molekülen der beiden Komponenten aufgebaut werden, konnte in dem letzteren Sinne dahin entschieden werden, dass

1) Zeitschr. f. Chem. *17*, 357 ff. 1895.

in der untersuchten Mischung thatsächlich die Krystallmoleküle ($C_{10}H_8 . C_{10}H_8O$) vorkommen.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. F. W. Küster unternahm ich es nun, die Frage nach der Molekulargrösse krystallinischer Substanzen weiter zu bearbeiten, namentlich aber neues experimentelles Material herbeizuschaffen, das zur Sicherung und Erweiterung der bisherigen Resultate dienen konnte.

Experimenteller Teil.

Betrachtet man mit van't Hoff[1]) isomorphe Gemische als feste Lösungen, so erscheint es gerechtfertigt, auf dieselben die für Lösungen geltenden Diffusionsgesetze zu übertragen.

Nun kann man aus der Verteilung einer Verbindung zwischen zwei sich gegenseitig nicht oder nur wenig lösenden Flüssigkeiten Schlüsse ziehen auf die Beschaffenheit der Moleküle des gelösten Stoffes in beiden Lösungsmitteln.[2]) Wenn z. B. die gelöste Substanz in beiden Lösungen das gleiche Molekulargewicht besitzt, so ist das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen dieser Substanz in beiden Lösungsmitteln konstant. Bezeichnen wir die Konzentration mit c_1 und c_2, so ist bei unserer Annahme:

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{Const.}$$

Allgemein aber besteht für den Gleichgewichtszustand, wenn wir in der ersten Lösung m-fache und in der zweiten n-fache Moleküle haben, die Gleichung:

$$\frac{\sqrt[m]{c_1}}{\sqrt[n]{c_2}} = \text{Const.}$$

1) van't Hoff: „Ueber feste Lösungen." Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 322-34?.

2) W. Nernst: „Theoretische Chemie" S. 391.

Haben wir nun zwei isomorphe Verbindungen im Gleichgewicht mit einem flüssigen Lösungsmittel, so können wir die eine der isomorphen Substanzen als zweites Lösungsmittel, die andere als Gelöstes betrachten, so dass wir von der Verteilnng des letzteren zwischen zwei Lösungsmitteln, einem festen und einem flüssigen, sprechen können. Die experimentelle Ermittelung dieser Verteilung und die Bestimmung des Molekulargewichtes, mit welchem die im Bodenkörper gelöste Substanz in der Flüssigkeit sich befindet, müsste uns dann, wie oben schon erwähnt, Aufschluss über die Molekulargrösse des krystallisierten Gliedes des Systems geben.

Bei der praktischen Ausführung ist besonders darauf zu achten, dass eine Reihe von Versuchen unter ganz gleichen Bedingungen angestellt wird. Da ferner die Diffusion in festen Lösungen anscheinend nur äusserst langsam vor sich geht,[1]) muss die möglichst fein verteilte Krystallmasse sich in fortwährender Bewegung in der Flüssigkeit befinden, in der beständig dieselbe Temperatur herrschen muss. Nur wenn diese Bedingungen erfüllt sind, kann man erwarten, dass sich wirklich ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Lösung herstellen wird. Diese Schwierigkeiten sind durch den von F. W. Küster konstruierten und beschriebenen Apparat überwunden.[2])

Bei der Auswahl der für einen Versuch geeigneten Substanzen kam es nun darauf an, isomorphe Körper zu finden, deren Gemische sich mit genügender Genauigkeit analysieren liessen. Elektrolyte mussten von vornherein ausgeschlossen werden. Denn während Elektrolyte im krystallisierten Zustande höchst wahrscheinlich aus nicht ionisierten, elektrisch neutralen Molekülen aufgebaut sind, — obwohl das im Hinblick auf gewisse Erscheinungen keineswegs sicher ist, — so sind sie

1) cf. z. B. die vorerwähnte Arbeit über das Gleichgewicht zwischen Wasser, Naphtalin und B-Naphtol

2) Zeitschr. f. phys. Chem. *17*, 362.

doch in Lösungen, namentlich in wässerigen, mehr oder weniger weitgehend in ihre Ionen gespalten. Da nun der Ionisationsgrad eines Elektrolyten sowohl von der Verdünnung wie auch von der Gegenwart eines zweiten Elektrolyten mit gleichnamigem Ion in nicht sehr verdünnten Lösungen oft in sehr wenig durchsichtiger Weise abhängig ist, für das Gleichgewicht im System direkt aber nur das Konzentrationsverhältnis der nicht ionisierten Moleküle im Bodenkörper und in der flüssigen Lösung ausschlaggebend ist, während auch die Konzentrationen der Ionen in die Analysen mit eingehen, so ist es am besten im Interesse der Sicherheit der Resultate Elektrolyte zunächst auszuschliessen.

Als Versuchssubstanzen wurden zuerst p-Dichlor- und p-Dibrombenzol in Aussicht genommen. Von vornherein war es wahrscheinlich, dass sie isomorph seien, und die Untersuchung bestätigte es.

Nach der von F. W. Küster angegebenen Methode[1]) wurde nämlich nachgewiesen, dass beide Körper eine vollständige isomorphe Mischungsreihe bilden. Wie derselbe Autor aufgefunden hat, sind bei Gemischen vollkommen isomorpher Substanzen die Schmelzpunkte der Gemische berechenbar aus den Schmelzpunkten der reinen Verbindungen; das heisst, wenn wir die molekularprozentige Zusammensetzung der Gemische als Abscissen und die Schmelztemperaturen als Ordinaten betrachten, so liegen im idealen Grenzfall die hierdurch bestimmten Punkte auf einer Geraden.

Die Temperaturmessungen wurden im Beckmann'schen Apparat in bekannter Weise vorgenommen, jedoch war das Thermometer statt in Centigrade nur in Decigrade geteilt, da man ein in Centigrade geteiltes Thermometer wegen der Kürze der Skala hätte zu oft neu einstellen müssen, wodurch grössere Fehler entstehen, als dadurch, dass man die Hun-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. *12*, 508 ff.

dertstel Grade nur schätzen kann. Wir geben in der folgenden Tabelle die erhaltenen Resultate und stellen sie zugleich in einer Kurve dar:

	Angewendet			beob. Schm.-P.*)	berechnet Schm.-P.	beob. berechnet Diff. S.-P.
	$C_6H_4Cl_2$ (gr)	$C_6H_4Br_2$ (gr)	Mol. Proz. $C_6H_4Cl_2$			
1.	12,956	—	100,00	25,69	25,69	0,00
2.	„	0,7490	96,52	25,65	26,86	—1,21
3.	„	1,3170	94,04	25,83	27,69	—1,86
4.	„	2,5602	88,04	26,46	29,38	—2,92
5.	„	3,9008	84,25	27,29	30,99	—3,70
6.	„	5,5152	79,05	28,52	32,76	—4,24
7.	„	6,6032	75,91	29,52	33,80	—4,28
8.	„	8,3388	71,39	31,11	35,33	—4,22
9.	„	11,3465	64,71	33,70	37,57	—3,87
10.	„	15,1477	57,87	36,55	39,88	—3,33
11.	20,1413	19,6411	61,01	35,45	38,82	—3,37
12.	14,2666	„	53,21	38,72	41,45	—2,73
13.	10,7986	„	46,18	41,69	43,81	—2,12
14.	7,8806	„	38,58	44,90	46,37	—1,47
15.	5,8666	„	31,86	47,69	48,64	—0,95
16.	4,0711	„	24,50	50,62	51,12	—0,50
17.	2,7406	„	17,89	53,03	53,34	—3,1
18.	1,6919	„	11,88	55,24	55,37	—0,14
19.	0,7997	„	5,99	57,30	57,35	—0,05
20.	—	„	0,00	59,37	59,37	0.00

*) Zu den Angaben des Thermometers sind 27° hinzuzuzählen, um die wirkliche Temperatur zu erhalten.

(Siehe Tafel I).

Die Differenzen sind zwar stellenweise nicht unbeträchtlich, jedoch zeigen sie einen durchaus regelmässigen Verlauf, so dass wir es hier mit zwei Substanzen zu thun haben, die

gemeinsam aus dem Schmelzfluss erstarrend eine kontiunierliche Mischungsreihe zu bilden vermögen.

Als bei Versuch 11 ungefähr ein Drittel der Substanz erstarrte, fiel das Thermometer um 1,6 Grad.

Man kann dies als eine Bestätigung der auch von F. W. Küster bei der Schmelze anderer isomorpher Körper beobachteten Erscheinung ansehen, dass in den ersten Ausscheidungen die Substanz mit höherem Schmelzpunkt etwas vorherrscht; denn scheidet sich zuerst bromreichere Substanz ab, so wird die zurückbleibende Schmelze an Dibrombenzol ärmer, und ihr Schmelzpunkt wird sinken. Das ganze System verhält sich also wie eine gesättigte Lösung einer bromreicheren in einer bromärmeren Mischung; der Schmelzpunkt muss infolgedessen niedriger liegen als der Schmelzpunkt des bromärmeren Lösungsmittels, kann also auch unter den der niedriger schmelzenden Komponente herabsinken.

Jedenfalls ist durch den Verlauf der Schmelzpunktkurve festgestellt, dass die Substanzen isomorph aus der Schmelze krystallisieren.

Nachdem so der Isomorphismus der beiden Verbindungen nachgewiesen war, kam es vor allem darauf an, einen Weg zu finden, um die Zusammensetzung eines Gemisches beider Substanzen genau bestimmen zu können. Zunächst wurden physikalische Methoden als die schneller und bequemer auszuführenden versucht.

In Hinblick auf die oben geschilderte Festlegung der Schmelzpunktkurve lag der Gedanke nahe, Schmelzpunktbestimmungen analytisch zur Ermittelung der prozentischen Zusammensetzung der Gemenge zu verwerten. Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, entspricht einer Aenderung in der Zusammensetzung der Mischung um ein Molekularprocent eine Aenderung des Schmelzpunktes um etwa 0,30 Grad. Da es nun nicht schwer ist, den Schmelzpunkt bis auf 0,03 Grad sicher zu ermitteln, wäre hierdurch auch die Zusammen-

setzung bis auf 0,1 Prozent bekannt — eine Genauigkeit, die sich durch eine hier indirekt auszuführende Analyse nicht erreichen lässt.

Soll nun bei diesen Schmelzpunktbestimmungen das Beckmann'sche Verfahren und der Beckmann'sche Apparat angewendet werden, so ergiebt sich hier die Schwierigkeit, dass für jede Einzelbestimmung relativ sehr grosse Substanzmengen erforderlich sind, die jedoch nicht zur Verfügung stehen, wenn man nicht von vornherein alle Versuche mit unbequem grossen, schwer zu handhabenden und oft kaum zu beschaffenden Mengen durchführen will.

Es musste deshalb zunächst versucht werden, ob nicht bei Anwendung eines anderen Verfahrens auch kleine Substanzmengen die Ermittelung des Schmelzpunktes bis auf einige Centigrade genau ermöglichen. In Hinblick auf eine ausführliche Arbeit Landolt's [1]) war die Aussicht, das gewünschte Ziel zu erreichen, zwar klein, aber ein Versuch sollte doch gemacht werden. Landolt erhielt zum Beispiel, als er den Schmelzpunkt von Naphtalin in an einer Seite offenen Kapillaren bestimmte „auch bei sorgfältiger Ausführung“ Abweichungen der Einzelwerte unter einander bis 0,8 Grad. Namentlich beobachtete er einen grossen Einfluss der Kapillarenweite auf das Resultat. Landolt hat nun augenscheinlich viel zu rasch erhitzt, denn er steigerte die Temperatur in der Minute um zwei Grad. Ich verfuhr bei meinen Versuchen folgendermassen:

Die Kapillare mit einer kleinen Probe der Substanz wurde neben dem Quecksilbergefäss eines Beckmann'schen in Centigrade geteilten Thermometers befestigt und in ein Becherglas mit etwa 400 ccm Schwefelsäure eingetaucht, die schon bis nahe an den Schmelzpunkt der Substanz erhitzt war. Das auf einer Asbestpappe stehende Becherglas wurde nun mit

1) Zeitschr. f. phys. Chem. *4*, 349 ff.

einer Bunsenflamme erhitzt, die so reguliert war, dass die Temperatur der ständig stark umgerührten Schwefelsäure in einer Minute um nur ein Decigrad stieg, also zwanzigmal so langsam als bei Landolt's Versuchen. Man blickt nun so auf die Substanzprobe, dass schräg von hinten einfallendes Licht an der Innenwand der Kapillare Totalreflexion erleidet. Im Moment nun, wo die Schmelzung erfolgt, verschwindet an den Stellen, an welchen die Flüssigkeit die Glaswand berührt, die Erscheinung der Totalreflexion, was auch bei nicht besonders entwickelter Beobachtuungsgabe gar nicht übersehen werden kann. Sowie diese Erscheinung eintritt, liest man den Stand des Thermometers ab. Eine ganze Anzahl von Versuchen, die mit den verschiedensten Kapillaren und zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, ergaben nun, dass es möglich ist, auf diesem Wege den Schmelzpunkt ganz unverändert schmelzender Substanzen, wie es z. B. das Dichlorbenzol ist, bis auf wenige Centigrade genau zu bestimmen, ja, die meisten Ablesungen weichen unter einander gar nicht oder doch nur um 1 Centigrad (= 0,01 °) ab. Diese Genauigkeit wäre also mehr als genügend, um die Zusammensetzung isomorpher Mischungen von p-Dichlor- und p-Dibrombenzol weitgehend zu ermitteln. Aber leider macht sich eine andere Schwierigkeit geltend.

Wie bereits oben erwähnt, erstarren gemischte Schmelzen beider Stoffe nicht ganz homogen. Verschiedene Partikel ein und derselben Masse zeigen deshalb starke Abweichungen des Schmelzpunktes, was natürlich die an sich sehr gute Methode für den vorliegenden Fall unbrauchbar macht.

Ich sah mich deshalb nach einem anderen physikalischen Verfahren zur Ermittelung der Zusammensetzung der fraglichen Gemische um.

Zunächst versuchte ich durch Bestimmung der Siedepunkte zum Ziele zu gelangen; selbst wenn dieses nicht erreicht wurde, mussten die Versuche doch von Wert sein, weil noch keinerlei Beobachtungen über Siedepunkte solcher Flüssigkeitsgemische

vorliegen, deren Komponenten im krystallisierten Zustande isomorphe Gemische bilden.

Die Bestimmung der Siedepunkte versprach nun auch bessere Resultate für meine Zwecke zu geben. Die Versuche sollten natürlich auch mit möglichst wenig Substanz ausgeführt werden, deshalb konnte ich keinen grösseren Siedeapparat benutzen.

Ich kochte daher die Flüssigkeitsgemische in einem Reagensrohr, während ich die Quecksilberkugel in die siedende Flüssigkeit eintauchen liess.

So lange der Grad des Kochens konstant gehalten wurde — man reguliert das Sieden so, dass sich die Dämpfe immer an einer bestimmten Marke kondensieren — ergaben sich konstante Temperaturen, indem sich auch ohne weitere Vorsichtsmassregeln Siedevorzüge gar nicht bemerkbar machen. Die Stärke des Kochens hat einen gewissen Einfluss auf die Temperatur, indem die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei der Bildung von viel Dampf dadurch etwas verändert wird, dass in demselben relativ mehr Dichlorbenzol als Dibrombenzol enthalten ist.

Es lässt sich in Summa, wenn man die Bedingungen möglichst gleich zu halten sucht, der Siedepunkt eines Gemisches auf etwa ein Decigrad genau bestimmen, jedoch macht sich der Barometerstand sehr störend bemerkbar, wodurch der Siedepunkt der reinen Substanzen um mehrere Decigrade verschoben wird. Diese Störungen lassen sich jedoch eliminieren. Ob die Mischung anfangs feucht oder trocken ist, ändert den Siedepunkt gar nicht, da das Wasser sehr rasch vollkommen herauskocht.

Die erhaltenen Resultate sind in die folgende Tabelle eingezeichnet und in der Tafel II graphisch dargestellt. Die Gewichtsprocente (und Molekularprocente) der Gemische an Dibrombenzol sind als Abscissen und die ihnen entsprechenden Siedetemperaturen als Ordinaten eingetragen.

Druck mm	Temperatur	Dibrombenzol Gew.-Procent	Dibrombenzol Molek.-Procent
751	8,85	—	—
"	10,50	12,41	8,11
"	14,40	26,37	18,24
"	20,85	52,67	40,93
"	31,00	73,78	63,67
"	42,10	88,44	82,65
"	53,30	100,00	100,00

(Siehe Tafel II).

Wie sich aus der Siedepunktskurve ergiebt, kann man die Zusammensetzung eines Gemisches durch Bestimmung der Siedepunkte besonders für Gemische mit viel Dibrombenzol ziemlich genau ermitteln, bei solchen mit wenig Bromsubstanz dürften sich aber leicht Fehler von einigen Procent ergeben. Ich entschloss mich deshalb, die Ermittelung der Zusammensetzung der isomorphen Mischungen durch die zwar zeitraubende und mühsame, aber immer anwendbare, chemische Analyse zu ergründen.

Es kann das z. B. dadurch geschehen, dass eine gewogene Menge des Gemisches mit Kalk geglüht und das Halogenkalcium mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt titrimetrisch bestimmt wird. Besteht eine Mischung von g Gramm Gewicht aus x Gramm Dichlorbenzol und y Gramm Dibrombenzol, dann ist zunächst:

$$1) \qquad x + y = g.$$

Jedes Mol [1]) der Substanzen liefert beim Glühen mit Kalciumoxyd je zwei Grammäquivalentgewichte Halogenkalcium.

1) Mol nach dem Vorschlage Ostwald's für Grammmolekulargewicht.

Ist nun c die Anzahl der gebrauchten Kubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Silberlösung, so ergiebt sich:

$$2) \qquad \frac{x \,.\, 20}{146{,}957} + \frac{y \,.\, 20}{235{,}979} = \frac{c}{1000}$$

Hierin sind 146,957 und 235,977 die Molekulargewichte des Dichlor- und Dibrombenzols.

Aus 1) und 2) erhält man:

$$y = \frac{\frac{c}{1000} - \frac{g \,.\, 20}{146{,}957}}{\frac{20}{235{,}977} - \frac{20}{146{,}957}} = \frac{235}{1780{,}4} \cdot (20\,g - 0{,}146957\ c)$$

Da wir es aber immer mit feuchten Gemischen zu thun haben werden und es nicht leicht möglich ist, diese bei ihrer grossen Flüchtigkeit vollständig zu trocknen, ohne dass sich ihre Zusammenestzung ändert, so kann man dies einfache Verfahren dann nicht ohne weiteres benutzen, da g nicht mit Sicherheit ermittelt werden kann. Man braucht aber nur das entstandene Halogensilber zu wiegen, um eine neue Gleichung zu erhalten. Jedes Molekül Dichlor- respektive Dibrombenzol giebt dann zwei Moleküle Chlor- respektive Bromsilber, es ist also:

$$3) \qquad \frac{2 \,.\, x \,.\, 143{,}391}{146{,}957} + \frac{2 \,.\, y \,.\, 187{,}901}{235{,}977} = H,$$

wobei H die Anzahl der Gramm Halogensilber,

143,391 das Molekulargewicht des Chlorsibers,

187,091 „ „ „ „ Bromsilbers

bedeutet. x und y ebenso wie die übrigen Zahlen sind aus den Gleichungen 1) und 2) bekannt.

Es ist also unter Benutzung der Gleichung 2) und 3) nicht nötig, das zu untersuchende Gemisch vollständig zu trocknen und zu wiegen, denn x und y ergeben sich aus H und c, ohne dass man g zu kennen braucht, wie sich aus der durch Kombination von 2) und 3) hervorgehenden Gleichung ergiebt:

$$y = \frac{\frac{c}{1000} - \frac{20\,H \,.\, 146{,}957}{146{,}957 \,.\, 143{,}391}}{\frac{20}{235{,}977} - \frac{187{,}901}{235{,}977} \cdot \frac{146{,}957}{143{,}391} \cdot \frac{20}{146{,}957}}$$

$$\text{II. } y = \frac{20 \,.\, 1000 \,.\, H - 143{,}391\, c}{890{,}20} \,.\, 235{,}977.$$

Es konnten sonach auch feuchte Gemische analysiert werden.

Bei der Ausführung der Analysen wurden zunächst abgewogene Mengen der organischen Substanzen mit gebranntem Kalk geglüht, das Glühprodukt mit Wasser abgelöscht und mit etwas überschüssiger ausgekochter Salpetersäure versetzt. Nach dem Filtrieren wurde eine gemessene überschüssige Menge titrierte Silberlösung zum Filtrat gegeben. Das gefällte Halogensilber dekantierte und kochte ich mehrmals aus, und filtrierte es schliesslich im Gooch'schen Tiegel ab. Bei 135 Grad wurde es getrocknet und danach gewogen.

Das noch im Filtrat befindliche Silbernitrat wurde mit Rhodanammoniumlösung unter Zusatz von Ammoniumeisenalaun als Indikator zurückgemessen. Als Grundlage für die Massflüssigkeiten benutzte ich eine genau $^1/_{10}$ normale Kochsalzlösung und bestimmte hiernach den Faktor einer etwa ein Zehntel normalen Rhodanammoniumlösung.

Die Eisenalaunlösung war kalt gesättigt und auf je 200 Kubikcentimeter der zu titrierenden Flüssigkeit wurden etwa 5 Kubikcentimeter angewendet.

Von der Silberlösung wurden 25 Kubikcentimeter [1]) mit ausgekochter Salpetersäure angesäuert, mit etwa 175 Kubikcentimeter Wasser und 5 Kubikcentimeter des Indikators ver-

---

1) Für alle Messungen wurden nur von der Kaiserlichen Aichungskommission in Berlin geprüfte Messgefässe — Büretten, Pipetten und Masskolben — benutzt auch wurden die von dieser Kommission für das Messen von Flüssigkeiten gegebenen Vorschriften genau innegehalten.

setzt und mit Rhodan bis zur eben sichtbaren Braunfärbung titriert (2). Der Verbrauch betrug:

26,85; 26,86; 26,88 Kubikcentimeter, im Mittel also 26,86 Kubikcentimeter Rhodanlösung = 25 Kubikcentimeter Silbernitratlösung.

Nun musste noch die Silberlösung gegen die Kochsalzlösung gestellt werden. 20 Kubikcentimeter der letzteren wurden hierzu mit ausgekochter Salpetersäure angesäuert, auf 200 Kubikcentimeter aufgefüllt und mit 25 Kubikcentimeter der Silberlösung versetzt. Nachdem längere Zeit bis zum Sieden erhitzt war, wurde mehrmals abfiltriert, dekantiert und ausgekocht. Beim Zurückmessen des Silbers im Filtrat wurden an Rhodan in 3 verschiedenen Versuchen

7,16; 7,12; 7,20 Kubikcentimeter verbraucht, hieraus ergiebt sich im Mittel 7,15 Kubikcentimeter.

Den 20 Kubikcentimeter Kochsalzlösung sind demnach 26,86 — 7,15 = 19,76 Kubikcentimeter Rhodanlösung äquivalent. Der Faktor der Rhodanlösung ist also:

$$F_R = \frac{20}{19,71} = 1,015.$$

$$\log = 0,00634.$$

Für die Silberlösung ergiebt sich dann nach den obigen Titrationen:

$$F_{Ag} = \frac{26,86}{25,00} \cdot 1,015 = 1,090$$

$$\log = 0,03751.$$

Bevor ich nun zu der Analyse von Gemischen von Dichlor- und Dibrombenzol überging, stellte ich eine kurze Ueberlegung an, wie weit es möglich ist, die Zusammensetzung durch Titration zu bestimmen.

Ein Zehntel Aquivalent = ein Zwanzigstel dieser Subtanzen ist = 7,3479 resp. 11,7889 Gramm; für diese Mengen wären also je 1000 Kubikcentimeter einer genau ein Zehntel normalen Rhodanlösung erforderlich.

Hiernach gebrauchen 0,1 Gramm Chlorsubstanz 13,61 Kubikcentimeter einer ein Zehntel normalen Lösung und 0,1 Gramm Bromsubstanz 8,48 Kubikcentimeter. Einem Gemisch von 0,1000 Gramm Dichlorbenzol und 0,1000 Dibrombenzol mit 50,00 Procent Dichlorbenzol würden 22,08 Kubikcentimeter einer ein Zenhtel normalen Lösung entsprechen, während für eine Substanzmenge von 0,0990 Gramm Dichlorbenzol und 0,1010 Gramm Dibrombenzol mit 49,50 Procent Dichlorbenzol 22,03 Kubikcentimeter einer ein Zehntel normalen Lösung erforderlich sind, also 0,05 Kubikcentimeter weniger als vorher. Nun genügen etwa 0,02 Kubikcentimeter, um die Endreaktion deutlich hervorzubringen; es liesse sich also die Zusammensetzung, wenn andere Fehler nicht dazu kommen, bei Anwendung von etwa 0,2 Gramm Substanz bis auf 0,2 Procent ermitteln, eine Genauigkeit, welche für den vorliegenden Zweck vollständig ausreicht.

Einige Analysen wurden hiernach mit Gemischen von bekannter Zusammensetzung zur Prüfung ausgeführt.

Es wurden angewendet: 0,1583 Gramm Dichlorbenzol und 0,1704 Gramm Dibrombenzol, also ein Gemisch von 51,94 Prozent Dichlorbenzol. Bei der Analyse geschah die Berechnung nach I und ergab 51,44 Procent, die Abweichung beträgt also 0,4 Procent.

Der eben angeführte Versuch war der dritte, bei den ersten wurde stets bedeutend zu viel Bromsubstanz (bis 30 Procent zu viel) gefunden. Es war dabei die Substanz mit dem Kalk direkt vermischt in die Röhre gethan, und hierauf kamen dann noch mehrere Centimeter reiner Kalk.

Trotz vorsichtigen Anwärmens waren also anfangs bedeutende Verluste der leicht flüchtigen Substanzen eingetreten, was sich darin zeigt, dass zu viel Dibrombenzol gefunden wurde und zu wenig Dichlorbenzol.

Bei dem oben angeführten dritten Versuche und bei allen folgenden wurden die organischen Substanzen unvermischt auf

den Boden der Röhre gebracht, dann blieb die Röhre 10 bis 15 Centimeter weit leer, und darauf erst folgte eine etwa 15 Centimeter lange Schicht Kalk. Der Durchmesser der Röhre betrug noch keinen Centimeter.

Der Kalk konnte nun zu lebhaftem Glühen erhitzt werden, ohne dass die Substanz warm wurde. Dann wurde mit dem Erhitzen sehr langsam gegen die Substanz vorgerückt, die infolgedessen, bevor die Flamme an sie herankam, langsam in den Kalk hinein sublimierte.

Aber auch so erforderte das Verfahren noch die grösste Sorgfalt bei der Ausführung, damit nicht die äusserst leicht flüchtigen Verbindungen durch den Kalk hindurch sublimierten.

Es wurden deshalb auch Versuche angestellt, die Zersetzung nach Carius und die Messung wie oben durch Titration auszuführen.

In die Einschmelzröhren kam eine abgewogene überschüssige Menge metallisches Silber. Hierzu wurde genügend rauchende Salpetersäure gegeben, um das Silber in Silbernitrat zu verwandeln und die organischen Substanzen zu zersetzen.

Die Röhre wurde dann im Wasserbade etwas erwärmt, bis alles oder wenigstens das meiste Silber in Nitrat verwandelt war.

Nach dem Erkalten wurde das zu untersuchende Gemisch in einem etwa 5 Centimeter langen und 0,6 Centimeter weiten Wiegeröhrchen zu der Salpetersäure und dem Silbernitrat hinzugethan. Dann wurde das zugeschmolzene Einschmelzrohr im Schiessofen längere Zeit bei einer Temperatur über 300 Grad erhitzt. Hierbei verbindet sich alles Halogen mit dem Silber des Silbernitrats zu Halogensilber. Das überschüssige Silber sollte wie oben zurückgemessen werden.

Zunächst musste hierzu der Gehalt des Silbers bestimmt werden. Zu allen Versuchen wurde von demselben Silberdrat genommen.

0,3116 Gramm Silber in Salpetersäure gelöst und wie früher mit Rhodan titriert entsprachen 28,25 Kubikcentimeter der bekannten Rhodanlösung, also 1 Kubikcentimeter gleich 0,01103 Gramm unseres Silbers.

0,2246 Gramm und 0,2116 Gramm in Salpetersäure gelöst und mit 20 und 15 Kubikcentimeter ein Zehntel normaler Kochsalslözung versetzt, brauchten noch 0,67 und 4,42 Kubikcentimeter der Rhodanlösung = 0,0074 und 0,04875 Gramm des Silbers.

Subtrahieren wir diese Mengen von denen des angewendeten Silbers, so bleibt das den 20 und 15 Kubikcentimeter der Kochsalzlösung entsprechende übrig, und es ergiebt sich:
0,2246—0,0074 = 0,2172 gr Silberdrat = 20 ccm $^1/_{10}$ nNaCl
0,2116—0,0488 = 0,1628 „ „ = 15 „ „ „

Demnach enthält das angewendete Silber 99,39 resp. 99,42 Procent Siber, also im Mittel 99,405 Procent.

Bei der Ausführuug der Analysen nach Carius wurde anfangs nur Dibrombenzol genommen. Wir geben hier sieben nach einander ausgeführte Versuche:

	Angewendet		Rhodan	Subst. gef.	Differenz
	$C_6H_4Br_2$	Ag	zurück		(angew.—gef.)
	gr	gr	ccm	gr	gr
1.	0,1550	0,2010	5,81	0,1488	0,0062
2.	0,1512	0,2012	6,08	0,1458	0,0054
3.	0,1500	0,2027	6,22	0,1457	0,0043
4.	0,1514	0,2021	5,75	0,1507	0,0007
5.	0,1528	0,2031	5,20	0,1547	—0,0019
6.	0,1146	0,2035	2,86	0,1164	--0,0018
7.	0,1505	0,2030	4,98	0,1609	—0,0104

Bei 1) und 2) wurde 2 Stunden auf 300 Grad erhitzt. Der Fehler ist wahrscheinlich durch unvollständige Zersetzung der Substanz zu erklären, auch roch das Wasser, mit dem die

Röhren nach dem Erhitzen ausgespült wurden, stark aromatisch. In 3) war anderthalb Stunden bei 315 Grad und in 4) zwei Stunden bei 315 Grad und eine Stunde bei 325 Grad erhitzt. Bei 5) und 6) betrug die Temperatur etwa 4 Stunden lang 320 und bei 7 sogar 340 Grad während derselbeu Zeit.

Die Resultate der drei letzten, mit grösster Sorgfalt ausgeführten Analysen, liessen bisher unbekannte Fehlerquellen der angewendeten Methode vermuten. F. W. Küster hat daraufhin diese Verhältnisse untersucht und gefunden, dass bedeutende, mit Temperatur und Zeit wachsende und auch von der Natur des Glases abhängige Mengen Silber von der Glassubstanz aufgenommen und so der Titration entzogen werden.[1])

Die Vereinigung der Vollhard'schen Silbertitration mit der Carius'schen Methode der Halogenbestimmung ist also, wenigstens für derartig schwer zersetzbare Substanzen undurchführbar.

Es fällt demnach von den zur Bestimmung der Gemische angegebenen Gleichungen (2) fort. Wie schon erwähnt, wird (1) für feuchte Gemische unbrauchbar und es bleibt dann nur (3) übrig.

Man erhält aber eine neue Gleichung, indem man durch Einleiten von Chlor das Bromsilber in Chlorsilber verwandelt und die Gewichtsabnahme bestimmt.

Jedes Molekül Bromsilber verliert im Chlorstrom so viel an Gewicht, wie die Differenz der Molekulargewichte: Br — Cl = 44,50 beträgt. Bezeichnen wir nun die dem Bromsilber entsprechende Menge des Dibrombenzols wie in den früher aufgestellten Gleichungen mit y, so ist die Menge des Bromsilbers:

$$\frac{235,977}{y \cdot 2}$$ (235,977 das schon früher erwähnte Molekulargewicht des Dibrombenzols.)

1) Siehe die ausführlichere Rubrikation in den Annalen 285, 34·) ff.

Der Gewichtsverlust des Halogensilbers ist danach:

$$V = \frac{y \,.\, 5\,(Br - Cl)}{235,977}$$

4. $$y = V \,.\, \frac{235,977}{2 \,.\, 44,510}$$

Aus der Seite 28 aufgestellten Gleichung (3):

$$\frac{x \,.\, 2 \,.\, 143,91}{146,957} + y \,.\, \frac{2 \,.\, 187,901}{235,977} = H$$

und aus (4) ergiebt sich dann:

$$x = \left(H - y\,\frac{2 \,.\, 187,901}{235,977}\right) \frac{146,957}{2 \,.\, 143,391}$$

Es ist also bei Anwendung dieser Methode nicht nötig, das ursprüngliche Gemisch zu trocknen und zu wiegen. Man hat nur annähernd das Gewicht zu bestimmen, um Silber im Ueberschuss nehmen zu können, ohne zu viel zu vergeuden. Das getrocknete Halogensilber wurde möglichst vollständig vom Filter in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und nun zum ersten Mal gewogen, nachdem es bis zum Schmelzen erhitzt war. Wir dürfen voraussetzen, und die Erfahrung bestätigt es, dass das Halogensilber ziemlich homogen gemischt ist. Da es uns nur auf die relative Zusammensetzung desselben, nicht aber auf seine absolute Menge ankommt, können wir deshalb den am Filter hängenbleibenden geringen Anteil ganz vernachlässigen.

Die hiernach ausgeführten Beleganalysen gaben sehr gute Resultate.

Zuerst wurde angewendet: 0,0577 Gramm Dibrombenzol und 0,0653 Gramm Dichlorbenzol = 46,9 Prozent Dibrombenzol, es wurde gefunden:

H = 0,2136 gr; V = 0,0211 gr, woraus sich 46,7 Prozent Dibrombenzol ergeben.

Bei einem weiteren Versuch war das Resultat noch vorzüglicher. Hierbei wurden abgewogen:

0,0930 gr Dibrombenzol und 0,0144 gr Dichlorbenzol = 86,6 Prozent Dibrombenzol, und es ergab sich:

H = 0.1696 gr, V = 0,0339 gr, hieraus folgt ein Gehalt von: 86,6 Prozent Dibrombenzol.

Da die Analyse, selbst der feuchten Gemische, keine Schwierigkeit mehr machte, kam es darauf an, ein passendes Lösungsmittel zu finden. Zunächst wurde Aethylalkohol in Aussicht genommen. Ein Gramm Dibrombenzol löst sich bei 25 Grad in etwa 15 Cubikcentimeter Alkohol von 96 Prozent. Auf Zusatz von 1 Cubikcentimeter Wasser erfolgte massenhafte Ausscheidung, die durch Zusatz von 5 Cubikcentimetern weiteren Alkohols wieder verschwand.

Ein Gramm Dibrombenzol, gelöst in 30 Cubikcentimeter Alkohol wurde durch 4 Cubikcentimeter Wasser bei 25 Grad noch nicht gefällt, der fünfte Cubikcentimeter hingegen brachte eine dauernde Fällung hervor.

Eine gleiche Menge Dichlorbenzol, in dem gleichen Volumen Alkohol gelöst, wurde indessen erst durch den fünfzehnten Cubikcentimeter Wasser gefällt.

Nun löste ich fünf Gramm Dichlorbenzol in 50 Cubikcentimeter des Alkohols, und setzte hierzu bei einer Temperatur von 25 Grad fünf Cubikcentimeter Wasser, wodurch ein grosser Teil des Dichlorbenzols abgeschieden wurde.

Nach längerem Rühren wurde filtriert. Das Ungelöste wog nass 0,6 Gramm und das aus dem Filtrat durch weitere Zugabe von Wasser Gefällte wog nass 5,5 Gramm. Die Filter mit der Substanz waren in gleichmässiger Weise ausgepresst. Für die feuchten Filter ergab sich bei mehreren Versuchen nahezu der gleiche Wert, der direkt von dem für die Substanz mit Filter gefundenen Gewicht abgezogen wurde.

Auf trocken berechnet waren demnach 0,49 Gramm ungelöst und 4,51 Gramm gelöst.

Nimmt man also je 5 Gramm Mischung, versetzt sie mit 50 Cubikcentimeter des Alkohols und 5 Cubikcentimeter Wasser,

so wird man stets genügende Mengen Substanz in Lösung und im Bodenkörper haben.

Hiernach wurden die 11 unten angeführten Gemische hergestellt, mit Alkohol und Wasser versetzt und 26 Stunden lang im Thermostaten in Bewegung erhalten.

Dann wurden die Niederschläge möglichst schnell an einer starken Saugpumpe abfiltriert, ebenso wurde die gelöste Substanz, nachdem sie durch das mehrfache Volumen Wasser gefällt war, abfiltriert.

Wie bei den Lösungsversuchen bestimmte ich dann näherungsweise das Gewicht des gelösten und ungelösten Teils. In der folgenden Tabelle sind die so erhaltenen Werte unter „Gefunden" angegeben, daneben finden sich zum Vergleich unter „ungelöst berechnet" die aus den Analysen später gefundenen Werte. Die beiden ersten Spalteu der Tabelle geben die angewendeten Mengen beider Substanzen und in der dritten Spalte finden wir den Gehalt der Mischung an Dibrombenzol in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

	Angewendet			Gefunden		ungelöst berechnet
	$C_6H_4Cl_2$ (gr)	$C_6H_4Br_2$ (gr)	Gew.-Proz. $C_6H_4Br_2$	gelöst	ungelöst	
1.	4,9995	—	0,00	4,55	0,45	
2.	4,4980	0,4981	9,97	4,32	0,68	0,84
3.	3,9978	0,9934	19,90	4,19	0,81	0,86
4.	3,5166	1,4864	29,71	3,87	1,13	1,25
5.	3,0035	2,0054	40,04	3,28	1,72	1,69
6.	2,4908	2,5102	50,19	3,10	1,90	2,06
7.	2,0074	3,0079	59,97	2,89	2,11	2,24
8.	1,5156	3,4936	69,74	2,68	2,32	2,51
9.	1,0081	4,0000	79,91	2,34	2,66	(3,01)
10.	0,4972	4,4947	90,04	1,89	3,11	3,14
11.	—	4,9972	100,00	1,68	3,32	

Bei 1 und 11 kann der gelöste und ungelöste Teil nicht aus der prozentischen Zusammensetzung des Bodenkörpers und des Gelösten berechnet werden, da wir hier immer die reinen Substanzen haben, (vergleiche die Berechnungsart weiter unten), und daher fehlen diese Zahlen in der sechsten Spalte.

Die grösste Differenz zwischen den so gefundenen Werten und den später berechneten beträgt noch nicht 0,2 Gramm. Nur beim neunten Versuch ist die Abweichung grösser, hier ist aber, wie sich später zeigen wird, die aus der procentischen Zusammensetzung ermittelte Zahl unzuverlässig.

Nachdem die in Exsiccatoren gebrachten Gemische vollständig trocken waren, führte ich die Analysen in der früher angegebenen Weise aus.

Wir geben als Beispiel die beim ersten Versuch erhaltenen Zahlen:

1. a) Die in Lösung gewesene Substanz:

α. H = 0,4693, V = 0,0082

$$\left.\begin{array}{l} y = 0{,}0217 \\ x = 0{,}2228 \end{array}\right\} = 8{,}90 \text{ Proc. Dibrombenzol.}$$

β. H = 0,4879, V = 0,0086

$$\left.\begin{array}{l} y = 0{,}0228 \\ x = 0.2314 \end{array}\right\} = 8{,}96 \text{ Proc. Dibrombenzol.}$$

b) Bodenörper:

α. H = 0,3686, V = 0,0111

$$\left.\begin{array}{l} y = 0{,}0294 \\ x = 0{,}1649 \end{array}\right\} = 15{,}14 \text{ Proc. Dibrombenzol.}$$

β. H = 0,3474, V = 0,014

$$\left.\begin{array}{l} y = 0{,}02751 \\ x = 0{,}1555 \end{array}\right\} = 15{,}06 \text{ Proc. Dibrombenzol.}$$

Die Uebereinstimmung der Parallelanalysen ist also eine sehr gute, indem die grösste Differenz noch nicht 0,1 Procent beträgt. Die Ermittelung der procentischen Zusammensetzung

der Mischungen kann also ganz allgemein als eine sehr sichere gelten.

Das Halogensilber wurde bei allen Versuchen vor dem Wiegen langsam bis zum Schmelzen erhitzt und ebenso weit wurde während des Einleitens von Chlor erhitzt. Die Konstanz war dann bei allen Versuchen nach einer halben Stnnde im Chlorstrom vollkommen.

Von jedem Gemisch wurden in gleicher Weise wenigstens zwei Analysen ausgeführt, die Resultate sind weiter unten in der Tabelle angegeben.

Aus der prozentischen Zusammensetzung des Gelösten und des Bodenkörpers wurden die in ihnen enthaltenen Gewichtsmengen Dibrombenzol berechnet nach den Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{y}{x} = \dfrac{a}{100-a} \\[2ex] \dfrac{g_1-y}{g_2-x} = \dfrac{a^1}{100-a^1} \end{array}\right\} x = \frac{a(a^1 g - 100 g_1)}{100(a^1 - a)}$$

Hierbei bedeutet x das Dichlorbenzol und y das Dibrombenzol im Bodenkörper,

a = Prozent Bromsubstanz im Bodenkörper,
a^1 = Prozent Bromsubstanz in Lösung,
g_1 = die bei Herstellung der Gemische abgewogene Menge Dibrombenzol,
g_2 = die bei Herstellung der Gemische abgewogene Menge Dichlorbenzol,
$g = g_1 + g_2$.

Nachdem die Gewichtsmengen beider Substanzen in den gelösten und ungelösten Teilen bestimmt waren, musste noch das Volumen der Bodenkörper und der Lösungen ermittelt werden, um die räumlichen Koncentrationen berechnen zu können.

Wie Retgers nachgewiesen hat, ist das specifische Gewicht eines Mischkrystalles nach der Mischungsregel berechenbar aus den specifischen Gewichten der beiden Bestandteile.[1]) Unter dieser Annahme wurde das Volum des Bodenkörpers nach den von H. Schröder für die specifischen Gewichte angegebenen Zahlen[2]):

$$C_6H_4Cl_2 = 1{,}467$$
$$C_6H_4Br_2 = 2{,}220$$

berechnet.

Zur Bestimmung des Volumens der alkoholischen Lösung ist es für unseren Zweck hinreichend genau, das Volumen der gelösten Substanzen zu dem Volumen des Lösungsmittels zu addieren.

Wir stellen nun die bisher erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammen:

---

1) cf. z. B. Zeitschr. f. phys. Chem. *3*, 507, ff. 1889.

2) Berichte *12*, 563.

	Br a	Gewichts-Prozente Br a	V a	C a	Br b	Gewichts-Prozent Br b	V b	C b	$\frac{Cb}{Ca}$	$\frac{\sqrt{Cb}}{Ca}$	$\frac{\sqrt[3]{Cb}}{Ca}$
1.	0,0000	0,00	53,1*	0,000	0,0000	0,00	0,306*	0,00	0,00	0,00	0,00
2.	0,3710	8,93	57,75	0,642	0,1271	15,10	0,545	23,33	36,32	7,52	4,45
3.	0,6992	16,94	57,65	1,213	0,2942	32,46	0,519	56,68	46,74	6,20	3,17
4.	0,8766	23,40	57,35	1,528	0,6098	48,45	0,717	85,05	55,64	6,03	2,88
5.	0,9731	29,40	57,03	1,706	1,0323	60,75	0,920	112,30	65,78	6,21	2,83
6.	1,056	35,95	56,76	1,860	1,4542	71,65	1,071	135,8	73,00	6,27	2,76
7.	1,221	44,65	56,60	2,157	1,7869	78,90	1,120	159,5	73,97	5,86	2,51
8.	1,331	53,48	56,39	2,360	2,1626	85,80	1,215	178,0	75,41	5,65	2,38
9.	(1,257)	(63,20)	(56,07)	(2,242)	(2,7520)	(90,88)	(1,421)	(198,2)	(88,40)	(6,27)	(1,99)
10.	1,471	79,32	55,92	2,630	3,0237	96,38	1,440	210,0	79,85	5,51	2,26
11.	1,60*	100,00	55,72*	2,872*	3,40*	100,00	1,532*	222,0*	77*,30	5*,19	2,11

Hierbei soll bedeuten: Br a = Dibrombenzol in der alkoholischen Lösung,
V a = Volumen der alkoholischen Lösung,

$$C\,a = \frac{Br\,a}{V\,a} \cdot 100,$$

Br b = Dibrombenzol im Bodenköper,
V b = Volumen des Bodenkörpers,

$$C\,b = \frac{Br\,b}{V\,b}$$

Wir geben auch gleich dieselbe Tabelle für Dichlorbenzol, wo die Bezeichnungen den obigen entsprechen, so dass sie nicht weiter erklärt werden brauchen.

	Cl a	Gewichts-Prozente Cl a	V a	$C^1 a$	Cl b	Gewichts-Prozente Cl b	V b	$C^1 b$	$\frac{C^1 b}{C^1 a}$	$\frac{\sqrt{C^1 b}}{C^1 a}$	$\sqrt[3]{\frac{C^1 b}{C^1 a}}$
1.	4,55*	100,00	bleibt	8,560*	0,45*	10,00	bleibt	146,7*	17,14*	1,415*	0,616*
2.	3,783	91,07	wie	6,545	0,715	84,90	wie	131,26	20,05	1,715	0,777
3.	3,431	83,06	oben	5,951	0,567	67,54	oben	109,25	18,36	1,756	0,803
4.	2,868	76,60		5,001	0,649	51,55		90,52	18,10	1,920	0,898
5.	2,337	70,60		4,098	0,667	39,25		72,50	17,69	2,078	1,018
6.	1,881	64,05		3,314	0,610	28,35		56,96	17,19	2,277	1,161
7.	1,545	55,35		2,730	0.462	21,10		41,25	15,11	2,353	1,266
8.	1,15S	46.52		2,054	0,356	14,20		29,30	14,27	2,636	1,501
9.	(0,732)	(36,80)		(1,306)	(0,266)	(9,12)		(19,16)	(14,67)	(3,352)	2,049
10.	0.3834	20,68		0,686	0,114	3,62		7,898	11,52	4,099	2,907

Hierbei ist offenbar, dass in 9 eine Störung eingetreten ist und die in dieser Reihe stehenden Zahlen unbrauchbar sind.

Für 1 und 11 wurden die Werte genommen, die früher direkt für die gelöste und ungelöste Menge gefunden wurden (vergleiche Seite 31).

In der ersten Tabelle nehmen die Werte $\frac{C\,b}{C\,a}$ beständig zu mit wachsendem Prozentgehalt des Bodenkörpers an Dibrombenzol, ebenso wird in der zweiten Tabelle $\frac{C'\,b}{C'\,a}$ gleichzeitig mit dem Gehalt des Bodenkörpers an Dichlorbenzol grösser; hingegen nehmen die Werte

$$\frac{\sqrt{C\,a}}{C\,b} \text{ und } \frac{\sqrt{C'\,b}}{C'\,a}$$

ab mit steigendem Gehalt an Dibrom- respektive Dichlorbenzol.

Aus der ersten Thatsache folgt, dass die Moleküle der krystallisierten Körper wenigstens teilweise komplex sind, während sich aus der Abnahme der Ausdrücke

$$\frac{\sqrt{C\,b}}{C\,a} \text{ und } \frac{\sqrt{C'\,b}}{C'\,a}$$

ergiebt, dass die Moleküle im Bodenkörper nicht mehr als doppelt so gross sein können wie in der Lösung (vergleiche Seite 13).

$\frac{\sqrt{C\,b}}{C\,a}$ ist verhältnismässig sehr gut konstant, so dass man hiernach annehmen möchte, dass das Molekulargewicht der auskrystallisierten Substanzen doppelt so gross ist, wie das der gelösten. Es war uns aber das Molekulargewicht der Substanz in der Lösung nicht bekannt. Zur Bestimmung hiervon wurde das Verfahren der Siedepunktserhöhung benutzt.

Da p-Dichlorbenzol etwa bei 173 Grad und Aethylalkohol bei 78 Grad siedet, beträgt die Differenz der Siedepunkte nur 95 Grad. Von vornherein is also anzunehmen, dass Dichlorbenzol mit dem Alkohol in den Dampf gehen wird. Der Versuch wurde mit dem bekannten Beckmann'schen Apparat und mit dem Beckmann'schen Thermometer ausgeführt. Wir geben hier die gefundenen Zahlen;

	1. Substanz neu ein-getragen	2. Tem-peratur	3. Druck	4. Gesamtmenge der eingetr. Substanz	5. E	6. E : S	7. V	8. $\frac{E}{S} \cdot \frac{V}{V_o}$
0.	—	3,106	751,6	—	—	—	53,57	—
1.	0,9946	3,248	„	0,9946	0,142	0,1428	54,38	0,1449
2.	1,0086	3,380	„	2,0032	0,274	0,1368	55,19	0,1409
3.	0,9640	3,501	„	2,9672	0,395	0,1331	55,97	0,1391
4.	2,0443	3,745	„	5,0115	0,639	0,1275	57,63	0,1372
5.	1,9878	3,960	750,5	6,9993	0,854	0,1220	59,23	0,1349
6.	3,0082	4,270	„	10,0075	1,164	0,1163	61,67	0,1339
7.	3,0107	4,550	„	13,0182	1,444	0,1109	64,11	0,1327
8.	3,0051	4,801*	749,0	16,0233	1,695	0,1058	66,53	0,1314
9.	3,9980	5,123*	749,0	20,0213	2,017	0,1008	69,77	0,1312
10.	4,8995	5,468	749,1	24,9208	2,362	0,0948	73,74	0,1302
11.	4,9114	5,768	749,0	29,8322	2,662	0,0892	77,71	0,1295
12.	9,9838	6,268	749,1	39.8160	3,162	0,0794	85,80	0,1272
13.	10,0576	6,642	749,0	49,8736	3,536	0,0709	93,93	0,1243
14.	15,5076	7,146	749,1	65,3812	4,040	0,0618	106,48	0,1228

* Zwischen diesen beiden Zahlen wurde das Thermometer neu eingestellt, so dass 4.801 = 0,933 der neuen Einstellung war, hier ist aber zur bequemeren Uebersicht von 4,801 weiter gezählt.

In der ersten Vertikalreihe befinden sich die jedesmal eingetragenen Mengen Dichlorbenzol, in der zweiten die beobachteten Temperaturen und in der dritten die Barometerstände. In vier haben wir die Gesamtmenge der eingetragenen Substanz und in fünf die dazu gehörigen Temperaturerhöhungen. Unter sieben haben wir das Volumen der Lösung bei Siedetemperatur verzeichnet. Die Bedeutung der sechsten und achten Spalte ergiebt sich aus deren Ueberschrift

Das Volumgewicht des Alkohols und der alkoholischen Lösung, bestehend aus 50 Kubikcentimeter Alkohol und 65,38 Gramm Dichlorbenzol bei der Siedetemperatur, wurde nach Beckmann[1]) bestimmt, und zwar das des Alkohols zu 0,743, das der Lösung zu 0,988.

Bei Zimmertemperatur besass der Alkohol das specifische Gewicht 0,796, das Gewicht der Lösung betrug demnach:

$$50 \,.\, 0{,}796 \text{ gr} + 65{,}38 \text{ gr} = 105{,}18 \text{ gr}.$$

Da ihr specifisches Gewicht beim Kochpunkt = 0,988 war, so beträgt ihr Volumen dann 106,48 ccm, während sich das Volumen des Alkohols hierin aus seinem specifischen Gewicht beim Kochpunkt = 0,796 zu 53,57 ccm ergiebt. Somit wäre das Volumen des Dichlorbenzols in der Lösung:

106,48 — 53,57 = 52,91 ccm und das Volumen von 1 gr

$$= \frac{52{,}91}{65{,}38} \text{ ccm} = 0{,}8093 \text{ ccm}.$$

Mit Hülfe dieser Zahlen wurde das unter V in der Spalte 7 angegebene Volumen berechnet.

$\frac{E}{S} \cdot \frac{V}{Vo}$ ist nun sehr gut konstant.

Das Stattfinden von Proportionalität zwischen der Siedepunktserhöhung und der Konzentration ist aber nur möglich, wenn dem gelösten Stoff in der Lösung und im Dampfe gleiche

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 465.

Molekulargrösse zukommt.[1]) Das Molekül des Dichlorbenzols im Dampf und in der Lösung muss also gleich gross sein; da ihm aber in Dampfform die einfache Gestalt $C_6H_4Cl_2$ zukommt, muss dies auch in der Lösung der Fall sein.

Man kann aus den Versuchen auch direkt das Molekulargewicht nach der Formel: $M = E\frac{m}{t}$ [2]) berechnen, wobei bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht in der Lösung,
E die molekulare Siedepunktserhöhung die für Alkohol = 11,5 gefunden ist,
m ist die in 100 gr Lösungsmittel gelöste Substanz ausgedrückt gleichfalls in Grammen,
t ist die beobachtete Siedepunktserhöhung.

Für den ersten Versuch ist hiernach:

$$m = \frac{0,9946 \,.\, 100}{50 \,.\, 0,796} = 2,499$$

$$t = 0,142$$

$$M = \frac{11,5 \,.\, 2,499}{0,142} = 202,4$$

Man erhält also M = 202,4 anstatt 147.

Das ist aber nicht so zu erklären, dass das Molekulargewicht grösser ist als $C_6H_4Cl_2$, sondern es ist die Abweichung eine Folge des gleichzeitigeu Verdampfens von Dichlorbenzol, worauf schon aufmerksam gemacht wurde.

Die Substanzen haben also in der alkoholischen Lösung das einfache Molekulargewicht.

Kehren wir nun zu den beiden Haupttabellen zurück. Wir hatten gesehen, das wir wenigstens teilweise komplexe Moleküle im festen Körper haben müssen, dass sie aber nicht

---

1) Konowalow: Wiedemann's Annalen *14*, 34 (1881).
W. Nernst: Zeitschr. f. phys. Chem. *8*, 16 (1891).

2) Vergleiche das „Lehrbuch der Theoret. Chemie" von W. Nernst.

grösser als das zweifache der Moleküle in Lösung sind. Die nächste Möglichkeit wäre also, dass in der festen Substanz nur Doppelmoleküle auftreten. Hierfür spricht auch die Konstanz von $\frac{\sqrt{Cb}}{Ca}$. Dass absolute Konstanz hier und in analogen Fällen nicht beobachtet wird, ist in Hinblick darauf verständlich, dass die hier angewendeten Gesetzmässigkeiten nur für sehr verdünnte Lösungen streng gültig sind, während wir es in unserem Falle mit zum Teil sehr konzentrierten Lösungen zu thun haben.

$\frac{\sqrt{C^1 b}}{C^1 a}$ ist allerdings nicht ganz so gut konstant wie $\frac{\sqrt{Cb}}{Ca}$. Aus der Abnahme des Ausdruckes $\frac{\sqrt{C^1 b}}{C^1 a}$ bei steigendem Gehalt an Dichlorbenzol scheint zu folgen, dass teilweise das Molekulargewicht kleiner als das doppelte, also das einfache ist. Wir müssten daher annehmen, dass wir in der krystallisierten Substanz doppelte und einfache Moleküle haben und zwar desto mehr einfache Moleküle einer Substanz, je weniger relativ von ihr im Bodenkörper vorhanden ist. Hieraus würde folgen, dass in den Mischkrystallen teilweise mehr Moleküle vorhanden sind, als in den gleichen Gewichtsmengen der reinen krystallisierten Substanzen auftreten, und sonach müsste man schliessen, dass das specifische Gewicht der Mischkrystalle nicht eine einfach additive Grösse ist, was Retgers jedoch nachgewiesen hat. Die Annahme der teilweisen Dissociation der komplexen Moleküle in den Krystallen erscheint also höchst unwahrscheinlich.

Nun bleibt aber noch die Möglichkeit, dass in den Gemischen neben den Molekeln $(C_6H_4Cl_2)_2$ und $(C_6H_4Br_2)_2$ solche von der Zusammensetzung $(C_6H_4Br_2, C_6H_4Cl_2)$ auftreten. Dies würde auch im Einklang stehen mit den von Retgers aufgefundenen Gesetzmässigkeiten[1]), weil wir dann

1) cf. die zahlreichen Arbeiten in der Zeitschr. f. phys. Chem.

in den Mischkrystallen ebensoviele Moleküle hätten wie in den Krystallen der reinen Substanzen.

Hierdurch findet auch das Wachsen von $\frac{Cb}{Ca}$ und $\frac{C'b}{C'a}$ ebenso wie die Abnahme von $\frac{\sqrt{C'b}}{C'a}$ und $\frac{\sqrt{Cb}}{Ca}$ beim Zunehmen des Gehaltes der festen Mischung an Dibrom- resp. Dichlorsubstanz eine genügende Erklärung. Die Abnahme der Ausdrücke $\frac{\sqrt{Cb}}{Ca}$ und $\frac{\sqrt{C'b}}{C'a}$ zeigt dann nur, dass die Lösungstension der gemischten Moleküle gegenüber der alkoholischen Flüssigkeit geringer ist als diejenige der reinen Doppelmoleküle.

Bei wenig Bromsubstanz und viel Chlorsubstanz z. B. überwiegen wahrscheinlich die Moleküle ($C_6H_4Cl_2$, $C_6H_4Br_2$) über die Moleküle $(C_6H_4Br_2)_2$; ist nun die Lösungstension der gemischten Moleküle geringer als die der Moleküle $(C_6H_4Br_2)_2$, so wächst mit steigendem Bromgehalt des Bodenhörpers die Löslichkeit des Dibrombenzols bis zu derjenigen der reinen Doppelmoleküle; also Ca nimmt verhältnismässig zu stark zu und $\frac{\sqrt{Cb}}{Ca}$ muss deshalb abnehmen.

Es erklärt sich aus der eben angestellten Betrachtung auch, weshalb sich $\frac{\sqrt{Cb}}{Ca}$ langsamer ändert als $\frac{\sqrt{C'b}}{C'a}$, denn ist die Lösungstension der gemischten Moleküle kleiner als die der reinen Doppelmoleküle beider Substanzen, so muss sie erst recht viel kleiner sein als die der Chlorsubstanz, da deren Tension noch viel grösser als diejenige der Bromsubstanz ist. $\frac{\sqrt{Cb}}{Ca}$ muss sich daher beim Auftreten von gemischten Molekülen viel weniger ändern als $\frac{\sqrt{C'b}}{C'a}$.

Man kann nun zur Bestimmung des Molekulargewichts in der festen Lösung noch einen anderen von W. Nernst auf-

gestellten Satz benutzen. Er bezieht sich auf die Verminderung der Löslichkeit einer ersten Substanz gegenüber einer zweiten, nachdem in der ersten eine dritte aufgelöst ist. Der Satz lautet in der von F. W. Küster[1]) genauer experimentell bestimmten Form:

$$\frac{L_o - L}{L} \cdot \frac{M_s}{M_l} \cdot \frac{g_l}{g_s} \cdot \frac{V}{V_o} = 1{,}125$$

Hierin bedeutet:

L_o die Löslichkeit des reinen ersten Lösungsmittels vom Gewicht g_l und dem Volumen V_o, während L angiebt, wie viel vom ersten Lösungsmittel, nachdem es g_s Gramm der dritten Substanz mit dem Molekulargewicht M_s aufgenommen hat, in dem zweiten Lösungsmittel gelöst wird. M_l ist das Molekulargewicht des ersten Lösungsmittels im zweiten. V endlich ist das Volumen der entstandenen Lösung der dritten Substanz im ersten Lösungsmittel.

Der obige Ausdruck gilt streng nur für den Fall, dass sich die dritte Substanz nicht in der ersten löst, wir können deshalb hier keine völlige Geltung des vorstehenden Satzes erwarten, da sich Dichlor- und Dibrombenzol in Alkohol lösen.

Man kann zunächst als erstes Lösungsmittel das Dichlorbenzol betrachten, als zweites das Alkohol-Wassergemisch und als drittes das Dibrombenzol.

Bei dieser Annahme muss man besonders die ersten Versuche berücksichtigen, weil hier viel Chlorsubstanz und weniger Bromsubstanz vorhanden ist. Wir erhalten für die Versuche 2, 3, 4, 5:

$$L = 3{,}7830 \quad 3{,}4310 \quad 2{,}8680 \quad 2{,}3370$$

$$M_s = 235{,}98 \cdot n$$

$$M_l = 146{,}96$$

$$V = 0{,}5447 \quad 0{,}519 \quad 0{,}717 \quad 0{,}920$$

$$V_o = \frac{Cl\,b}{1{,}467}$$

1) Berichte 1894. S. 324—328.

$$g_l = Cl_b = 0,7150 \quad 0,5670 \quad 0,6490 \quad 0,667$$
$$g_s = Br_b = 0,1271 \quad 0,2942 \quad 0,6098 \quad 1,032$$

$$L_o = 1,125\ L \, . \frac{M_l}{M_s} \frac{g_s}{g_l} \frac{V_a}{V} + L$$

$$\frac{g_s}{g_l} \frac{V_a}{V} \quad \frac{Br_b}{1,467 \, . \, V_b}$$

$$C = \frac{1,125}{1,467} \frac{M_l \, . \, n}{M_s}$$

$$L_o = \frac{C \, . \, L \, Br_b}{n \, . \, V_b} + L$$

Hieraus ergiebt sich Lo für:

	2.	3.	4.	5.
n = 1:	4,204	4,360	4,033	3,589
n = 2:	3,974	3,895	3,450	2,964
n = 3:	3,924	3,741	3,256	2,754 etc.;

bei wachsendem n nehmen die Zahlen beständig ab und nähern sich immer mehr den Werten von L.

Lo aus 1) ergiebt sich zu etwa 4,55, also bedeutend grösser als es hier gefunden wurde. Das Resultat ist für n = 1, das heisst, wenn man lauter einfache Moleküle im Bodenkörper annimmt, noch am besten, zeigt aber auch sehr bedeutende Abweichungen.

Wir wollen jetzt sehen, wie sich die Betrachtung unter der Voraussetzung gestaltet, dass sich im Bodenkörper gemischte Moleküle bilden von der Form:

$$x \, . \, (C_6 H_4 Cl_2) \; y \, . \, (C_6 H_4 Br_2);$$

x + y ist dann = n, der Anzahl von Teilmolekeln der reinen komplexen Moleküle. Es ergiebt sich dies aus der Voraussetzung, dass die Anzahl der komplexen gemischten Moleküle gleich der Anzahl der reinen komplexen Moleküle sein soll. Nehmeu wir nun an, dass die gemischten Moleküle alle gleichartig sind, so müssen sie ebensoviele Teilmolekeln enthalten,

wie die reinen komplexen Molekeln, die alle gleichförmig zusammengesetzt sein sollen.

Der einfachste Fall tritt ein, wenn x und y = 1 also n = 2 wird.

Machen wir die Annahme, dass die Substanz, die im Bodenkörper in geringerer Menge (nach Molekularprozenten) vorhanden ist, hauptsächlich in der Form ($C_6H_4Cl_2$, $C_6H_4Br_2$) sich findet, so treten In den ersten und letzten Versuchen die wenigsten gemischten Moleküle auf. Wir wollen sie jetzt als erstes Lösungsmittel betrachten und sehen, wie sich ihre Löslichkeit nach Aufnahme von Dibrombenzol ändert. Hierzu sind 5, 6, 7 geeignet.

In 5 haben wir gerade äquimolekulare Mengen Dichlor- und Dibrombenzol, hieraus müsste sich also Lo, die Löslichkeit der gemischten Moleküle ergeben, die wir nach der Menge der gelösten Chlorsubstanz bestimmen wollen. Es ist dann:

$$L = Cl_a$$
$$V = V_b$$
$$g_l = Cl_b \left(1 + \frac{235,9}{146,9}\right)$$
$$g_s = Br_b - Cl_b \left(\frac{235,9}{146,9}\right)$$
$$M_s = 2 \,.\, 235,98$$
$$M_l = 146,96$$
$$V_o = Cl_b \left(\frac{1}{1,467} + \frac{235,9}{146,9 \,.\, 2,22}\right)$$

für 6) und 7 wird:

$$L = 1,881 \quad 1,545$$
$$V = 1,071 \quad 1,120$$
$$g_s = 0,475 \quad 1,045$$
$$g_l = 1,592 \quad 1,206$$
$$L_o = 2,038 \quad 1,817,$$

während sich aus 5) ergiebt:

$$L_o = 2,337.$$

Die Werte sind allerdings ziemlich abweichend von einander, doch können wir kaum ein besseres Resultat erwarteu.

Fr n = 3 kann entweder der Fall eintreten:

$$x = 1,\ y = 2$$
$$x = 2,\ y = 1$$

für n = 4: $x = 1,\ y = 3$
$$x = 2,\ y = 2$$
$$x = 3,\ y = 1$$

für n = 5: $x = 1,\ y = 4$
$$x = 2,\ y = 3$$
$$x = 3,\ y = 2$$
$$x = 4,\ y = 1 \text{ etc.}$$

Wir können natürlich nicht jeden Fall einzeln untersuchen. Jedenfalls ändert sich im Ausdruck,

$$L_o = 1{,}125 \cdot \frac{L\, M_l}{V\, M_s} \cdot \left(\frac{V_o\, g_s}{g_l\, n}\right) + L,$$

wenn x und y wechselnde Grössen sind nur n und $\frac{V_o}{g_l}\, g_s$

Es ist aber:

$$\frac{V_o}{g_l} = \frac{x \cdot 2{,}22 \cdot 146{,}9 + y \cdot 1{,}467 \cdot 235{,}9}{2{,}22 \cdot 1{,}467\ (x\ 146{,}9 + y \cdot 235{,}9)}$$

$$\text{und } g_s = Br_b - Cl_b\ \frac{y}{x}\ \frac{235{,}9}{146{,}9}.$$

So lange $x = y \geq 1$ bleibt $\frac{V_o}{g_l}\, g_s$ unverändert, bei wachsendem n nähert sich daher Lo immer mehr den Werten von L, würde also in unserem Beispiel immer weniger konstant und entfernte sich in 6 und 7 immer weiter von dem aus 5 erhaltenen Werte von Lo.

Für unseren Fall wird $\frac{V_o}{g_l}\, g_s$ am grössten wenn $x > y$ und y möglichst klein, also = 1 wird (y = 0, dann haben wir keine gemischten Moleküle mehr). Danach erhalten wir für jedes n die grössten Werte für (Lo — L) unter der Annahme, dass y = 1 und x = n — 1; es kann aber, trotzdem

$\frac{Vo}{gl}$ gs gleichzeitig mit x zunimmt, doch der die Veränderung von Lo bestimmende Ausdruck abnehmen, weil in ihm n im Nenner vorkommt, und $\frac{Vo}{gl} gs < \frac{Brb}{1,467}$ für alle Werte von x und y, wie eine einfache Betrachtung zeigt. Der Ausdruck ist also bei grossem n wesentlich von n abhängig, nimmt demnach mit wachsendem n ab.

Aus Versuch 6) und 7) ergiebt sich zum Beispiel für:

			6.	7.
n = 3	x = 2, y = 1	Lo =	2,430	2,250;
n = 4	x = 3, y = 1	Lo =	2,410	2,138;
n = 5	x = 4, y = 1	Lo =	2,3842	2,105;
n = 6	x = 5, y = 1	Lo =	2,363	2,079 etc.

Die Werte nähern sich also schon von x = 2 und y = 1 an mit wachsendem n beständig denen von L und werden auch immer weniger konstant.

Am besten stimmen noch die Werte für x = 2 und y = 1 überein.

Wenn endlich $y > x$, so wird man am vorteilhaftesten das gelöste Dibrombenzol als Mass für die Löslichkeit der gemischten Moleküle nehmen, da sonst bei wachsendem y reine Chlormoleküle im Bodenkörper auftreten und die Löslickeit der gemischten Moleküle nicht durch das gelöste Dichlorbenzol angegeben werden kann. Ich wendete nun den Satz der Löslichkeitsverminderung auf einige Versuchsreihen mit etwas Ueberschuss von Chlorsubstanz im Bodenkörper an, wobei man die gemischten Moleküle als erstes Lösungsmittel betrachten kann, deren Löslichkeit durch diejenige der Bromsubstanz bestimmt wird. Hierzu wählte ich die Versuche

3, 4, 5 aus. Unter der Annahme, dass x = y, n = 2 würden wir wieder Lo aus 5 finden.

Es bedeutet demnach:

L die Löslichkeit der Bromsubstanz:

0,6992 0,8776 0,9731

V das Volumen des Bodenkörpers:

0,717 0,920 1,071

$M_s = 2 . 146,96$

$M_l = 235,977$

$V_o = V_b - \frac{g_s}{1,467}$:

0,177 0,590 0,916

$g_s = Cl_b - Br_b \frac{M_s}{M_l}$:

0,532 0,187 0,006

$g_l = Br_b (1 + \frac{M_s}{M_l})$:

0,4775 0,9896 1,6151

3. 4. 5.

Lo = 0,9118 0,998 0,9765.

Lo zeigt zwar in 3) eine ziemlich bedeutende Abweichung, aber es ist hier auch schon mehr Lösungsmittel als Gelöstes im Bodenkörper, so dass man keine bessere Konstanz erwarten kann.

Bei den eben durchgeführten Betrachtungsarten hatten wir die gemischten Moleküle als erstes Lösungsmittel angesehen und deren Löslichkeitsänderung nach Aufnahme von Dibrombenzol und Dichlorbenzol untersucht. Wir können aber auch die überschüssige reine Chlorsubstanz als erstes Lösungsmittel annehmen und die Moleküle ($C_6H_4Cl_2$, $C_6H_4Br_2$) als darin aufgelöst. Hierzu sind die ersten Versuchsreihen geeignet, weil wir da viel Dichlorbenzol und weniger Dibrombenzol im Bodenkörper haben. Aus 1) würde sich Lo ergeben

und wir können damit das aus 2, 3, 4 berechnete Lo vergleichen. Unter unserer Annahme ist:

$$L = \text{Löslichkeit der Chlorsubstanz.}$$
$$V = \text{Volum des Bodenkörpers.}$$
$$M_s = 382{,}94 \,.\, M_l = 146{,}96.$$
$$V_o = V - \left(\frac{Br_b}{2{,}22} + \frac{Br_b \,.\, 146{,}96}{235{,}977 \,.\, 1467}\right).$$
$$g_s = Br_b + \frac{Br_b\ 146{,}96}{235{,}977}.$$
$$g_l = Cl_b - \frac{Br_b\ 146{,}96}{235{,}977}.$$

Für 2, 3, 4 ergiebt sich dann:

		2	3	4
L	=	3,7830	3,4310	2,868
V	=	0,5447	0,519	0,717
Vo	=	0,4322	0,2615	0,183
gs	=	0,2063	0,4774	0,9896
gl	=	0,6358	0,3838	0,2692
Lo	=	4,2035	4,359	4,030.

Während sich aus 1) Lo etwa = 4,5 findet. Das ist eine verhältnismässig sehr gute Konstanz, besonders, wenn man bedenkt, dass in 4) schon drei- bis viermal soviel gelöste Substanz wie Lösungsmittel vorhanden ist.

Nimmt man x = 2, y = 1 an, so hat man in 3) und 4) im Bodenkörper keine reine Chlorsubstanz mehr, sondern schon reine Bromsubstanz.

Setzt man aber y = 2 und x = 1, so verändern sich V_o, G_s, G_l und M_s:

Ms	=	618,82		
Vo	=	0,4891	0,390	0,450
gl	=	0,6754	0,4754	0,4591
gs	=	0,1667	0,3858	0,7997

Schliesslich ergiebt sich Lo:

4,0070 3,990 3,706

Diese Zahlen weichen viel mehr von dem für Lo aus 1) gefundenen Werte ab. Lässt man nun y noch weiter wachsen, so nähert sich Lo in allen Versuchen immer mehr den Werten von L.

Im wesentlichen hat also auch der Satz von der Löslichverminderung die Annahme der gemischten Moleküle ($C_6H_4Cl_2$, $C_6H_4Br_2$) bestätigt, wodurch wir für das reine krystallisierte p-Dichlor- und Dibrombenzol zu der Molekularformel $2(C_6H_4Cl_2)$ respektive $2(C_6H_4Br_2)$ geführt werden.

Für einen zweiten Versuch wurden s-Tribromphenol und s-Trichlorphenol in Aussicht genommen. Das Tribromphenol wurde in bekannter Weise durch Fällen einer wässerigen Phenollösung mit etwas überschüssigem Brom dargestellt und durch Umkrytallisieren aus verdünnten Alkohol gereinigt. Die Substanz wurde so in schönen schneeweissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt aber schon bei 85—90 ° lag.

Es ergab sich, dass die Substanz noch zur Hälfte Wasser enthielt. Das ganze Produkt wurde deshalb geschmolzen, möglichst vom Wasser getrennt und im Vacuum destilliert; es ging konstant bei 180 ° über.

Das für die Versuche angewendete Trichlorphenol war aus einer bekannten Fabrik als ganz rein geliefert. Der Schmelzpunkt lag aber zu niedrig, und ausserdem war die Substanz gelblich gefärbt. Sie wurde deshalb aus Benzin umkrystallisiert, worin sie sich beim Erwärmen sehr leicht löst, beim Erkalten aber zum grössten Teil wieder auskrystallisiert.

Hierdurch wurde das Trichlorphenol ganz weiss erhalten, auch lag der Schmelzpunkt höher als früher.

Die Substanz schien aber Krystallbenzin zu enthalten; um dieses zu entfernen, destillierte ich sie auch im Vacuum bei 140°.

Das geschmolzene und grob zerschlagene Trichlorphenol verwandelte sich allmählich in feine wollige Krystallnadeln unter Zerfall der grossen Stücke, ein Zeichen, dass die Substanz umkrystallisierte.

Ich glaubte annehmen zu dürfen, dass Trichlorphenol und Tribromphenol völlig isomorph seien, da dies bei ähnlichen bisher untersuchten Substanzen fast immer der Fall ist.

Es stellte sich bei der späteren Untersuchung heraus, dass diese Annahme ein Irrtum war.

Wir geben hier schon die betreffende Untersuchung, obgleich sie erst gegen Ende der Arbeit ausgeführt wurde. Die nach Lehmann[1]) angestellte Schmelzprobe ergab, dass s-Trichlorphenol aus dem Schmelzfluss in strahligen Gebilden, welche schief auslöschen (etwa 30°), krystallisiert. Ebenso krystallisiert s-Tribromphenol in strahligen Gebilden, die aber parallel auslöschen. Nach gemeinsamer Schmelzung wuchsen die gerade auslöschenden Nadeln des Bromphenols langsam in die Kontaktzone hinein. Das Trichlorphenol wächst, nachdem es zuerst in seinen reinen Teilen krystallisiert ist, durch die Kontaktzone hindurch, so dass sich die Krystalle beider Substanzen weit durcheinander schieben. Die zuletzt erstarrende Kontaktzone bleibt schon mit blossem Auge deutlich erkennbar verschieden von der reinen Verbindung.

Hieraus folgt, dass p-Dichlor- und p-Dibrombenzol wenigstens nicht vollständig isomorph erstarren.

Ausser dieser Schmelzprobe wurde noch das schon bei den Benzolen angewendete Verfahren benutzt, das auf der Bestimmung der Erstarrungstemperaturen von Gemischen wechselnder Zusammensetzung beruht.

Wir geben hier die Versuche wieder, in einer Tabelle zusammengefasst und graphisch dargestellt:

---

1) O. Lehmann: „Die Krystallanalyse" Leipzig 1891.

	$C_6H_3Cl_3O$ (gr)	$C_6H_3Br_3O$ (gr)	Molek.-Prozent $C_6H_3Br_3O$	Erstarrungs-Temp. beob.	Erstarrungs-Temp. berechnet	Differenz berechnet beob.
1.	19,9944	—	—	25,37	25,37	0,00
2.	„	0,5065	1.49	24,94	25,74	0,80
3.	„	1,0295	2,98	24,57	26,10	1,53
4.	„	2,0457	5,75	23,83	26,78	2,95
5.	„	4,0505	10.78	22,55	28,03	5,48
6.	„	8,0587	19,38	20,55	30,14	9,59
7.	„	14,0558	29,54	18,45	32,65	14,20
8.	„	17,6448	34,49	20,20	33,87	13,67
9.	„	22,0818	39,76	22,60	35,15	12,55
10.	20,9834	25,000	41,54	23,57	35,60	12,03
11.	15,9912	„	48,25	26,88	37,25	10,37
12.	10,9782	„	57,59	31,17	39,55	8,38
13.	5,9768	„	71,39	37,14	42,95	5,87
14.	2,9825	„	83,33	42,00	45,89	3,89
15.	0,977	„	93,85	47,19	48,48	1,39
16.	—	„	100,00	50,00	50,00	0,00

Die gemischten Schmelzen beider Phenole verhalten sich also in Bezug auf ihre Erstarrungstemperaturen wie gewöhnliche Lösungen, beide Verbindungen krystallisieren demnach aus gemischter Schmelze nicht isomorph zusammen.

(Siehe Tafel III).

Wie schon bemerkt, wurden diese Versuche leider erst ausgeführt, nachdem die jetzt wieder zu gebenden Resultate darauf geführt hatten, dass die Annahme von völliger Isomorphie eine irrige war.

Zunächst wurde ein passendes Lösungsmittel gesucht. Ein Gramm Trichlorphenol wurde in 10 Kubikcentimeter 96prozentigen Alkohols gelöst. Nach Zusatz von 16 Kubikcentimeter Wasser schied sich Oel ab und nach Zusatz von 24 Kubikcentimeter Wasser begann sehr spärliche Krystallisation,

nach Zugabe von 26 Kubikcentimeter wurde die reichlich abgeschiedene Masse vollständig fest. Alle Versuche waren bei 25° ausgeführt. Als nach mehrstündigem Stehen filtriert wurde, brauchten von dem Filtrat 25 Kubikcentimeter nur 3,0 Kubikcentimeter $^1/_{10}$ n Barytwasser (siehe Titration Seite 74), in 100 Kubikcentimeter waren also nur etwa 0,24 Gramm Substanz gelöst. Aethylalkohol ist hiernach als Lösungsmittel ungeeignet.

Besser passend erwies sich Methylalkohol. Als ich 5 gr Trichlorphenol in 5 ccm Methylalkohol gelöst hatte, erfolgte auf Zugabe von 4,9 ccm Wasser nach vorübergehender unbedeutender Abscheidung von Tröpfchen reichliche Krystallisation. Fünf Kubikcentimeter des Filtrates bei 22½ Grad brauchten 5,4 ccm $^1/_{10}$ normaler Barytlösung, enthalten also 0,11 Gramm Substanz.

Nun löste ich nochmals 0,5 Gramm Trichlorphenol in 6 Kubikcentimeter Methylalkohol. Als 5,1 ccm Wasser zugesetzt waren, erfolgte bei 25 Grad die erste bleibende Krystallisation, die aber schon bei ganz gelindem Anwärmen wieder verschwand. Hiernach stellte ich ein Alkohol-Wassergemisch her von 1020 ccm Methylalkohol und 867 ccm Wasser.

0,5 Gramm Trichlorphenol brauchten von diesem Gemisch zum Lösen bei 25 Grad etwa 85 Kubikcentimeter, in 5 Kubikcentimeter befinden sich also 0,033 Gramm Trichlorphenol.

Als Lösungsmittel für die Gemische konnte man also mit Wasser verdünnten Methylalkohol anwenden.

Der käufliche Alkohol (acentonfrei von Kahlbaum) wurde zur Entfernung flüchtiger basischer Verunreinigungen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt aus dem Wasserbade destilliert, und 1100 ccm dieses Destillats wurden mit Wasser auf 2000 ccm aufgefüllt.

Um die Zusammensetzung von Gemischen Trichlor- und Tribromphenol zu ermitteln, hätte man dasselbe Verfahren wie bei Dichlor- und Dibrombenzol anwenden können.

Ich versuchte aber auch hier wieder durch Titration auf bequemere Weise zum Ziele zu gelangen.

Die Phenole lassen sich mit Barytwasser und Phenolphthalein als Indikator titrieren, und ich führte diesbezügliche Versuche aus.

0,9882 Gramm Tribromphenol wurden unter Luftabschluss (Bunsen'sches Ventil) in 39,95 Kubikcentimeter $^1/_{10}$ normalen Barytwassers gelöst und nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure und Phenolphtalein als Indikator zurückgemessen, wozu 9,84 Kubikcentimeter nötig waren. Es sind also 39,95 — 9,84 = 30,11 Kubikcentimeter Barytwasser gebraucht, während 29,86 Kubikcentimeter berechnet waren, eine Differenz von 0,25 Kubikcentimeter = 0,8 Procent. Der Farbenumschlag beim Titrieren liess zu wünschen übrig, das Rosa verschwand nur ganz allmählich während des Verbrauchs mehrerer Zehntel Kubikcentimeter.

Ein zweites Mal wurden 0,6360 Gramm Trichlorphenol mit 100 Gramm Wasser und 49,87 ccm Barytwasser versetzt. Hierfür waren zum Zurücktitrieren 17,89 Kubikcentimeter Salzsäure erforderlich, für das Trichlorphenol sind also 49,87 — 17,89 = 31,98 Kubikcentimeter Barytwasser verwendet, während 32,22 Kubikcentimeter berechnet waren. Die Differenz beträgt hier auch nahezu 0,8 Procent, sie liegt aber in entgegengesetzter Richtung wie beim vorigen Versuch. Der Grund ist darin zu suchen, dass die Farbenänderung wieder nicht deutlich war. Eine Titration mit Lackmus als Indikator gab wegen schlechten Umschlags überhaupt kein Resultat. Bei zwei weiteren Titrationen erhielt ich für 1 Gramm Trichlorphenol das eine Mal 50,92 Kubikcentimeter und das andere Mal 51,59 Kubikcentimeter; der Unterschied zwischen beiden Titrationen beträgt also 0,67 Kubikcentimeter, das ist mehr als ein Procent.

Es zeigte sich, dass die Bestimmung weit schärfer wird, wenn man nicht heiss in Barytwasser, sondern in Alkohol

löst und die Lösung kalt titriert. In der folgenden Reihe wurde deshalb die Substanz in Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit Barytwasser gemessen unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphtalein als Indikator. Die in der Kälte noch wasserhelle Flüssigkeit färbte sich beim Erwärmen rot, deshalb muss immer gleichmässig kalt titriert werden. Es ergaben sich so besser übereinstimmende Zahlen, die ich hier wiedergebe.

Substanz abgewogen gr:	Barytwasser ccm:	1 ccm entsprechen gr Substanz:	
0,5992 gr $C_6H_3Cl_3O$	30,19	0,01985	0,01982 im Mittel
0,5995 „ „	30,27	0,01981	
0,5969 „ „	30,10	0,01980	
0,9966 gr C_6H_3BrO	30,35	0,03284	0,03297 im Mittel
0,9904 „ „	30,10	0,03290	
0,9994 „ „	30,43	0,03284	

Wir haben also erhalten:

1 ccm Barytwasser = 0,01982 gr Trichlorphenol,
1 „ „ = 0,03287 „ Trichlorphenol.

Das Verhältnis dieser beiden Zahlen ist 1 : 1,66, während das der Molekulargewichte gleich 1 : 1,67 ist. Die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie ist also eine sehr befriedigende.

Die Berechnung der Komponenten eines Gemisches geschah nach der Gleichung:

$$1. \quad x + y = g$$

$$2. \quad \frac{x}{a} + \frac{y}{b} = c, \qquad \text{worin:}$$

x = gesuchte Menge Bromsubstanz,
y = „ „ Chlorsubstanz,
a = 0,03287,
b = 0,019815,
c = Anzahl der gebrauchten Kubikcentimeter Barytw.,
g = Gewicht des untersuchten Gemisches in Grammen ausgedrückt.

Hiernach wurde nun eine Anzahl Beleganalysen ausgeführt, die sich in der folgenden Tabelle verzeichnet finden.

	I	II	III	IV	V	VI
	g		c Barytw. ccm	Gefunden: Prozent $C_6Br_3H_3O$	Berechnet: Prozent $C_6Br_3H_3O$	Diff. der Proz. berechn. – gef.
	$C_6Cl_3H_3O$	$C_6Br_3H_3O$				
1.	0,0975	0,6010	23,19	86,15	86,04	0,11
2.	0,1964	0,5016	25,22	71,53	71,63	−0,10
3.	0,2863	0,4034	26,77	58,16	58,49	−0,33
4.	0,4006	0,3014	29,42	42,98	42,93	0,05
5.	0,4958	0,2030	31,42	29,47	29,05	0,42
6.	0,6008	0,0536	31,95	8,19	8,19	0,00

Die Zahlen in den beiden ersten Spalten bedeuten die Menge angewendeten Trichlor- und Tibromphenols. In der dritten Spalte ist das bei der Titration gebrauchte Barytwasser in Kubikcentimetern angegeben.

Unter IV stehen die Prozente Tibromphenol, die sich aus der Gesamtmenge der angewendeten Substanz (g) und dem verbrauchten Barytwasser (c) mit Hülfe der oben aufgestellten Gleichungen ergeben, während in der nächsten Vertikalreihe sich die direkt aus den angewendeten Mengen berechneten Prozente der Mischung an Tibromphenol finden. In der letzten Spalte endlich sind die Differenzen V — IV verzeichnet.

Die Uebereinstimmung ist eine sehr gute, wie man aus der letzten Spalte sieht, indem bei den meisten Analysen die

Abweichung zwischen dem berechneten und gefundenen Prozentgehalt weniger als 0,11 Prozent beträgt. Die grösste überhaupt beobachtete Differenz sind 0,42 Prozent. Das ist eine Genauigkeit, die für unseren Zweck völlig ausreicht.

Ein trockenes Gemisch kann demnach mit grosser Genauigkeit analysiert werden. Bei den eigentlichen Versuchen haben wir es stets mit feuchten Mischungen zu thun und es musste nun untersucht werden, ob sich diese trocknen lassen, ohne ihre Zusammensetzung wesentlich zu ändern. Hierzu wurde ein Gemenge beider Substanzen in Alkohol gelöst und durch viel Wasser gefällt. Dabei hatte sich so viel Chlorsubstanz in Wasser gelöst, dass die Mischung 6,5 Prozent Trichlorphenol weniger enthielt, als man erwarten musste. Dies zeigte sich bei der Analyse, nachdem das möglichst trocken gepresste Gemisch vier Tage im Vacuum-Exsiccator gestanden hatte. Das Gemisch war nach dieser Zeit schon vollkommen trocken und änderte innerhalb eines weiteren Zeitraumes von 15 Tagen seine Zusammensetzung nicht merklich. Die zweite Analyse fünf Tage nach der ersten gab nur eine Abweichung von 0,06 Prozent und die dritte 10 Tage nach der zweiten nur einen Unterschied von 0,13 Prozent gegen die erste. Hiernach liessen sich also die feuchten Gemische mit genügender Genauigkeit analysieren.

Da nun die Vorarbeiten beendigt waren, konnten die Gemische für die Versuchsreihe hergestellt werden. In jede Versuchflasche kamen die pulverisierten, einzeln abgewogenen Phenole und je 140 Kubikcentimeter des Lösungsmittels. Dann wurden die Flaschen im Thermostaten 14 Tage lang in Bewegung gehalten. Anfangs hielt ich die Temperatur absichtlich etwas höher und liess sie langsam auf 25 Grad fallen. Bei dieser Temperatur befanden sich die Flaschen 8 Tage lang in beständiger Rotation.

In die 12 Flaschen waren die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengen hineingewogen:

	$C_6Br_3H_3O$	$C_6Cl_3H_3O$	Gewichts-Prozente der Bromsubstanz
1.	7,7537	—	—
2.	7,5027	0,5016	6,27
3.	6,7429	0,9962	12,87
4.	5,9958	1,4985	20,00
5.	5,2715	1,9994	27,50
6.	4,5106	2,4982	35,59
7.	4,0518	3,0056	42,59
8.	3,0089	3,5006	53,78
9.	2,2409	4,0020	64,11
10.	1,4934	4,5038	75,10
11.	0,7467	4,9968	87,03
12.	—	5,0015	100,00

Die Substanzen in den Flaschen wurden wie bei der ersten Versuchsreihe möglichst schnell mit einer starken Saugpumpe abfiltriert. Für jeden Versuch war eine besondere Saugflasche verwendet, worin das Filtrat verblieb. Der auf den Filtern befindliche Bodenkörper kam in die mit Schwefelsäure gefüllten Exsiccatoren; er hatte nicht überall ein gleiches Aussehen. In 1 bis 4 bestand er aus farblosen durchsichtigen Nadeln, die bei 1 bis 2 breiter waren als bei 3 und 4, während er in 5 bis 12 schneeweisse, undurchsichtige Nadeln bildete.

Aus den Filtraten krystallisierte bei einer Zimmertemperatur von 17 Grad die Substanz in den ersten acht Flaschen in farblosen und in den vier letzten in schneeweissen Nadeln. Es wurden nun zunächst die Lösungen titriert, und zwar kamen von den ersten sieben zu je einer Titration 20 Kubikcentimeter zur Verwendung, von der achten je 25 und von der neunten jedesmal 30 und von der letzten je 50 Kubikcentimeter, weil in ihnen nur sehr wenig Substanz gelöst war, wie man aus der folgenden Zusammenstellung sieht.

	Zur Titration verwendete ccm	Barytwasser gebraucht	Mittel-Barytwasser gebraucht	Barytw. gebr. für 100 ccm der Substanz
1.	20,00 20,00	39,50 39,47	39,49	197,45
2.	" "	40,17 39,95	40,06	200,30
3.	" "	40,05 40,03	40,04	200,20
4.	" "	39,10 38,98	39,04	195,20
5.	" "	41,95 41,95	(41,45)	(209,75)
6.	" "	35,43 35,50	35,46	177,30
7.	" "	31,40 31,50	31,45	157,25
8.	25,00 "	29,60 29,47	29,53	118,00
9.	30,00 "	27,12 27,12	27,12	90,40
10.	50,00 "	32,70 32,65	32,68	65,36
11.	" "	20,03 20,13	20,08	40,16
12.	" "	9,40 9,32	9,36	18,72

Auffällig ist hierbei, dass in den fünf ersten Versuchen der Verbrauch an Barytwasser sich kaum ändert. Am merkwürdigsten ist die Reihe 5; hier war auch vom Bodenkörper so wenig vorhanden, dass es nur zu einer Analyse ausreichte.

Nachdem die Bodenkörper mehrere Tage, bis sie vollständig trocken waren, im öfters ausgepumpten Vacuum-Exsiccator gestanden hatten, wurden sie in gleicher Weise wie die Substanzgemenge bei den früher angeführten Beleganalysen behandelt.

Aus der prozentischen Zusammensetzung des Bodenkörpers und aus der Anzahl der für die Titration der ganzen alkoholischen Lösung zu verbrauchenden Kubikcentimeter, kann

man nun die Menge der gesamten gelösten und ungelösten Substanzen berechnen.

Wir haben nun immer eine bestimmte Anzahl Kubikcentimeter der Lösung mit Barytwasser titriert, wissen aber nicht, wie viel für die gesamte Lösung erforderlich sein würde, denn wir kennen deren Volumen nicht genau, da es um das Volumen der aufgelösten Substanzen wächst, deren Menge uns also schon bekannt sein müsste. Wir können demnach zunächst nicht genau bestimmen, wieviel Barytwasser der ganzen Lösung entsprechen würde.

Von dem Alkohol-Wassergemisch waren indessen je 140 Kubikcentimeter angewendet und es wurden nun sämtliche Rechnungen unter der Annahme ausgeführt, dass ihr schliessliches Volum 143 Kubikcentimeter betrug. Die Art der Berechnung war dieselbe wie die weiter unten ausgeführte.

Hierbei ergab sich schon mit grosser Annäherung, wieviel von jeder Substanz in Lösung war.

Um das Volumen des Gelösten annähernd bestimmen zu können, musste erst das specifische Gewicht von Trichlor- und Dibrombenzol ermittelt werden.

Nach der Schwebemethode fand ich für die frisch geschmolzenen Substanzen: Tribromphenol = 2,73, Trichlorphenol = 1,77.

Mit Hilfe dieser Zahlen berechnete ich den Rauminhalt der gelösten Verbindung, addierte ihn zu den 140 Kubikcentimetern des Lösungsmittels und führte hierfür noch einmal die ganze Rechnung durch.

Die Resultate waren fast genau dieselben wie bei der ersten Berechnung.

Zunächst wurde also aus dem für einen bestimmten Teil der alkoholischen Lösung gebrauchten Barytwasser ermittelt, wieviel für die ganze Lösung jedesmal hätte verwendet werden müssen. Dies wurde subtrahiert von der Anzahl der Kubikcentimeter Barytwasser, die der gesamten angewendeten Menge

Trichlor- und Tribromphenol in jedem Versuche entspricht. Die Differenz ist das für den ganzen Bodenkörper übrig bleibende Barytwasser.

Die Mengen des ungelösten Trichlor- und Tribromphenols ergeben sich nun aus den Gleichungen:

$$2)\ \frac{x}{a} + \frac{y}{b} = c \quad 3)\ \frac{x}{x+y}; \quad x = \frac{a\,b\,c\,p}{100\,.\,a - p\ (a-b)}.$$

In diesen Gleichungen bedeutet:

x die Menge (gr) des ungelösten Tribromphenols,
y „ „ „ „ „ Trichlorphenols,
a und b siehe Seite 56,
c die Kubikcentimeter Barytwasser, die für den ganzen Bodenkörper erforderlich wären,
p den aus der Analyse des Bodenkörpers ermittelten Procentgehalt desselben an Tribromphenol.

Die Ergebnisse zeigt die Tabelle auf Seite 62, in der die Bedeutung der einzelnen Spalten aus ihren Ueberschriften ersichtlich ist.

Während sich nun die Zusammensetzung des Inhaltes der Flaschen kontinuierlich ändert, macht diejenige des Bodenkörpers von Versuch 4 zu 5 einen grossen Sprung, und hieraus geht hervor, dass s-Trichorphenol und s-Tribromphenol aus verdünnter methylalkoholischer Lösung krystallisierend bei 25 Grad keine vollständige Mischungsreihe bilden, dass beide Substanzen vielmehr isodimorph sind, so dass von den isodimorphen Mischungen unter den angegebenen Verhältnissen die Teile mit 0 bis 24½ Procent Tribromphenol in der Form des Trichlorphenols und mit 73½ bis 100 Procent Tribromphenol in der Form des Tribromphenols realisierbar sind.

Diese Thatsache ist sehr interessant. Es ist der erste Fall, dass eine isodimorphe uuvollständige Mischungsreihe von

	Volum der flüssigen Lösung	ccm Barytw. für die Lösung	ccm Barytw. für die abgewog. Subst	c ccm Barytw. für den Bodenk.	p Prozent Br.-Subst. im Bodenk.	x Brom-Substanz im Bodenk	y Chlor-Substanz im Bodenk.	Brom-Substanz in Lösung	Chlor-Substanz in Lösung
1.	143,26	282,89	382,4	99,51	0,00	0,0000	1,972	0,000	5,782
2.	143,21	286,51	394,0	107,49	7,31	0,1603	2,033	0,341	5,470
3.	143,32	286,93	362,8	75,87	15,90	0,2552	1,350	0,741	5,393
4.	143,17	279,38	348,2	68,82	24,58	0,3715	1,139	1,127	4,857
5.	143,30	300,60	326,9	26,30	73,59	0,5420	0,195	1,457	5,077
6.	142,73	253,06	303,7	50,64	79,55	1,167	0,300	1,331	4,211
7.	142,57	224,21	295,9	71,64	81,23	1,703	0,394	1,303	3,658
8.	141,94	167,49	258,3	90,81	88,25	2,445	0,325	1,056	2,684
9.	141,48	127,90	234,9	107,00	90,26	2,983	0,321	1,019	1,920
10.	141,09	92,22	212,4	120,18	92,16	3,543	0,300	0,961	1,192
11.	140,68	56,50	189,7	133,18	96,10	4,104	0,166	0,896	0,581
12.	140,27	26,26	152,2	125,94	100,00	4,137	0,000	0,865	0,000

Nichtelektrolyten[1]) in Bezug auf das Gleichgewicht mit ihrer Lösung zur Untersuchung gelangt. Wegen des Isodimorphismus sind deshalb die Reihen 1 bis 4 und 5 bis 12 ganz getrennt zu behandeln.

Um nun das Molekulargewicht der krystallisierten Bodenkörper zu bestimmen, verfahren wir ganz analog, wie es bei dem p-Dichlor- und p-Dibrombenzol geschildert worden ist. Die Tabelle auf Seite 64 giebt die Resultate wie üblich übersichtlich zusammengestellt.

Hierbei entsprechen die Bezeichnungen denen beim Dichlor- und Dibrombenzol:

Cl_a = Tribromphenol in der alkolischen Lösung,

V_a = Volum dieser Lösung; $C_a = \frac{Cl_a}{V_a} \cdot 100,$

Cl_b = Trichlorphenol im Bodenkörper,

V_b = Volum des Bodenkörpers; $C_b = \frac{Cl_b}{V_b}.$

Aus dem ersten Teil der Tabelle ergiebt sich, dass die in den ersten 4 Versuchen auftretende Modifikation, die in langen durchsichtigen Nadeln krystallisierte, im Bodenkörper dasselbe Molekulargewicht hat wie in der Lösung, denn $\frac{C_b}{C_a}$ ist sehr gut konstant. Zwar ist auch $\frac{\sqrt{C_b}}{C_a}$ nahezu konstant, doch ist das ein Zufall, wie aus dem zweiten Verlauf der Zahlen für die Versuche 5 bis 12 hervorgeht.

Es wurde nun auf die ersten 4 Versuche der früher schon benutzte Satz von der Löslichkeitsverminderung angewendet, er bestätigte auch vollkommen, dass das Molekulargewicht das einfache ist. Er lautete:

$$\frac{Lo-L}{L} \quad \frac{M_s}{M_l} \quad \frac{g_s}{g_l} \quad \frac{V}{V_o} = 1,125.$$

1) Die Phenole können in methylalkoholischer Lösung als Nichtelektrolyte behandelt werden.

	Gewichts-Prozente Cl a	Cl a	V a	C a	Gewichts-Prozente Cl b	Cl b	V b	C b	$\frac{C\,b}{C\,a}$	$\frac{\sqrt{C\,b}}{C\,a}$
1.	100,00	5,7820	143,26	4,035	100,00	1,972	1,114	1,770	**4,387**	0,3298
2.	94,13	5,4699	143,21	3,820	92,69	2,033	1,210	1,680	**4,398**	0,3393
3.	87,92	5,3929	143,31	3,763	84,10	1,350	0,860	1,570	**4,171**	0,3329
4.	81,17	4,8568	143,17	3,392	75,42	1,139	0,785	1,451	**4,278**	0,3551
5.	77,70	5,0770	142,30	4,035	26,41	0,1945	0,315	0,6175	**1,745**	0,2218
6.	75,98	4,2106	142,73	2,951	20,45	0,300	0,613	0,4894	**1,647**	0,2371
7.	73,74	3,6578	142,57	2,565	18,77	0,394	0,870	0,4529	**1,765**	0,2623
8.	71,76	2,6839	141,94	1,891	11,75	0,325	1,113	0,2920	**1,544**	0,2857
9.	65,33	1,9199	141,48	1,357	9,74	0,321	1,315	0,2443	**1,799**	0,3644
10.	55,36	1,1924	141,09	0,845	7,84	0,301	1,517	0,1984	**2,348**	0,5271
11.	39,34	0,5807	140,68	0,413	3,90	0,166	1,653	0,1004	**2,433**	0,7687
12.	0,00	0,0000	140,27	0,000	0,00	0,000	1,547	0,0000	**0,000**	0,0000

Hierbei bedeutet in unserem Fall L_0 die Löslichkeit des reinen Trichlorphenols mit dem Molekulargewicht M_l dem zweiten Lösungsmittel, Methylalkohl, gegenüber. V = Volum der entstandenen Lösung von g_s Gramm Tribromphenol in g_l Gramm Trichlorphenol, deren Volumen vor Aufnahme des Tribromphenols: $V_0 = \frac{g_l}{1,77}$ (1,77 specifisches Gewicht des Trichlorphenols).

L = Löslichkeit des Trichlorphenols nach Aufnahme von g_s Gramm Tribromphenol, das sich mit dem Molekulargewicht M_s im Trichlorphenol löst. Also:

$V = V_b$; $g_s = Br_b$; $g_l = Cl_b$; $V_0 = \frac{g_l}{1,77}$; $L = Cl_a$; $M_s = 330,94 \cdot n$; $M_l = 197,40$.

Aus dem ersten Versuche ergiebt sich dann $L_0 = 5,782$. Für 2, 3 und 4 ist:

L = 5,470 5,393 4,857;

g_s = 0,1603 0,255 0,372; g_l = 2,033 1,350 1,139;

V = 1,210 0,860 0,785; V_0 = 1,149 0,763 0,644.

Hiernach berechnet sich L_0 für:

	2.	3.	4.		2.	3.	4.
n = 1 :	5,744	5,998	5,726;	n = 2 :	5,607	5,695	5,291;
n = 3 :	5,561	5,595	5,146 etc.				

Die grösste Annäherung an den Wert $L_0 = 5,782$ und gute Uebereinstimmung der Werte untereinander findet also für n = 1 statt, d. h.: das Tribromphenol hat im Bodenkörper dasselbe Molekulargewicht wie in der Lösung.

Bei wachsendem n nähern sich die Werte für L_0 immer mehr denen von L, werden immer weniger konstant und entfernen sich immer weiter von dem aus 1 erhaltenen $L_0 = 5,782$.

Schliesslich wurde der Satz von der Löslichkeitsverminderung auch durchgeführt unter der Annahme, dass sich vorwiegend gemischte Moleküle von der Zusammensetzung ($C_6H_3Br_3O$, $C_6H_3Cl_3O$) bilden. Hierbei kann man erstens

die gemischten Moleküle als Lösungsmittel und die übrig bleibende reine Chlorsubstanz als gelöst ansehen, oder zweitens umgekehrt das reine $(C_6 H_3 Cl_3 O)_2$ als Lösungsmittel und die Moleküle $(C_6 H_3 Br_3 O, C_6 H_3 Cl_3 O)$ als darin gelöst.

Wenn man nun nach der ersten Art die Löslichkeit der gemischten Moleküle aus der Menge der gelösten Bromsubstanz erschliesst, erhält man für Lo durchaus keine konstanten Werte, nämlich:

	2.	3.	4.
Lo =	0,5747	1,1786	1,685.

Unter der Voraussetzung, dass die reine Chlorsubstanz als erstes Lösungsmittel auftritt, worin die Moleküle $(C_6 H_3 Br_3 O, C_6 H_3 Cl_3 O)$ gelöst sind, wird man zu denselben Werten geführt, die früher für n = 2 erhalten sind: Lo = 5,607 5,695 5,291.

Man sieht dies, wenn man den Ausdruck für Lo aufstellt, der mit dem früheren für n = 2 identisch wird.

Der Satz von der Löslichkeitsverminderung hat also ebenfalls für die ersten 4 Versuche ergeben, dass das Molekulargewicht in der Lösung und im Bodenkörper das gleiche ist und dass keine komplexen, weder reine noch gemischte Moleküle im Bodenkörper auftreten.

Auch in den Versuchen 5 bis 12 ist $\frac{Cb}{Ca}$ genügend konstant, während sich die Werte für $\frac{\sqrt{Cb}}{Ca}$ mehr als verdreifachen, dies führt dazu, dass auch die Krystallmoleküle der zweiten Modifikation, die in weissen undurchsichtigen Nadeln krystallisiert, so gross wie die Moleküle der Substanz in Lösung sind. Leider giebt die Löslichkeitsverminderung hier keinen Aufschluss über die Grösse der Moleküle, da wir weder unter der Annahme von n-fachen Molekülen der reinen Substanzen im Bodenkörper noch bei der Voraussetzung, dass sich vorwiegend gemischte Moleküle von der Form $(C_6H_3Br_3O, C_6H_3Cl_3O)$ bilden, befriedigend konstante Werte von Lo erhalten.

Wir haben also gefunden, dass die beiden Modifikationen im Bodenkörper dasselbe Molekulargewicht wie in der Lösung haben. Es bleibt nur noch übrig, das Molekulargewicht des Trichlor- und Tribromphenols in der Lösung zu bestimmen. Dies wurde wieder mit Hülfe der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt. Die in der folgenden Tabelle in der ersten Vertikalreihe verzeichneten Substanzmengen wurden in 50 Kubikcentimeter absoluten Alkohols eingetragen; die beobachteten Siedetemperaturen finden sich in der zweiten und und der Barometerstand in der dritten Spalte. e ist die jeder eingetragenen Substanzmenge entsprechende Temperatur-Ererhöhung. In $\frac{e}{s}m$ ist m das einfache Molekulargewicht der eingetragenen Substanz. In der letzten Spalte bedeutet S die gesamte bisher eingetragene Menge ein und derselben Substanz vom Molekulargewicht m, also in der zunächst folgenden Tabelle bei 1—3 das ganze bisher eingetragene Trichlorphenol, bei 4 und 5 das angewendete Azobenzol und schliesslich bei 6—10 das ganze jedesmal gelöste Tribromphenol.

	s	Temperatur	Druck	e	$\frac{e}{s}m$	$\frac{E}{S}m$
0	—	0,817	751,1	—	—	—
	C_6-H_3-Cl_3-O:					
1	0,9652	0,943	„	0,126	25,77	25,77
2	0,9884	1,060	„	0,117	23,37	24,55
3	0,9935	1,173	„	0,113	22,45	23,85
	$C_6H_5N=NH_5C_6$:					
4	1,1904	1,310	750,8	0,137	20,96	20,96
5	1,1777	1,427	„	0,117	18,52	19,54
	$C_6H_3Br_3O$:					
6	1,4285	1,500	„	0,073	16,92	16,92
7	1,4331	1,583	„	0,083	19,17	18,04
8	1,4281	1,790	751,0	0,083	19,24	18,44
9	1,3936	1,862	„	0,072	17,09	18,11
10	1,3932	1,930	751,1	0,068	16,15	17,72

Azobenzol wurde eingetragen, weil es im Methylalkohol das einfache Molekulargewicht hat.

Wir sehen nun, dass die Werte $\frac{e}{s}m$ und $\frac{E}{S}m$ im wesentlichen eine kontinuierlich abnehmende Reihe bilden, dass also alle drei Substanzen hier das gleiche Molekulargewicht haben und sonach Trichlor- und Tribromphenol in Methylalkohol das einfache Molekulargewicht zukommt.

Am nächsten Tage wurde nochmals in dieselbe Lösung Trichlorphenol eingetragen. Die Temperatur war inzwischen von 1,930 auf 2,000 Grad gestiegen. Es ergab sich:

	s $C_6H_3Cl_3O$:	Temperatur	Druck	e	$\frac{e}{s}m$	$\frac{E}{S}m$
11	0,9921	2,096	751,8	0,096	19,10	19,10
12	0,9772	2,185	„	0,089	17,98	18,59
13	0,9690	2,280	„	0,095	19,35	18,81

Nun wurden schlieslich bei einem neuen Versuch wie früher zu 50 ccm Alkohol Mengen von allen drei Substanzen gegeben, aber es wurde jetzt mit Tribromphenol begonnen, dann kam Azobenzol und schliesslich Trichlorphenol.

	s $C_6H_3Br_3O$:	Temperatur	Druck	e	$\frac{e}{s}$	$\frac{E}{S}m$
0	0,0000	0,558	747,0	0,000	0,000	0,000
1	0,9632	0,620	„	0,062	21,30	21,30
2	1,4344	0,718	„	0,098	22,61	22,08
3	1,4306	0,807	„	0,089	20,59	21,53
4	1,5161	0,898	746,5	0,091	18,86	21,06
5	1,4838	0,980	„	0,082	18,29	20,46

	s $C_6H_5N-NC_6H_5$:	Temp.	Druck	e	$\frac{e}{s}$ m	$\frac{E}{S}$ m
6	1,1950	1,075	746,5	0,095	14,48	14,48
7	1,1896	1,155	746,4	0,080	12,24	13,37
8	1,1928	1,247	,,	0,092	14,05	13,60
	$C_6H_3Cl_3O$:					
9	0,9923	1,329	,,	0,082	16,32	16,32
10	0,9713	1,410	,,	0,081	16,46	16,38
11	0,9947	1,491	,,	0,081	16,07	16,31

Die Werte von $\frac{e}{s}$m und $\frac{E}{S}$m beim Tribromphenol sind denen vom Trichlorphenol im ersten Versuch ziemlich analog und ebenso entsprechen die dritten Teile einander annähernd. Beim Eintragen von Azobenzol zeigt sich in der letzten Tabelle deutlich die Neigung der negativ substituierten Phenole mit anderen Verbindungen kompliziertere Moleküle zu bilden, wie es besonders von der Pikrinsäure bekannt ist.[1])

Wir hatten gefunden, dass Trichlor- und Tribromphenol in den Krystallen dasselbe Molekulargewicht wie in der Lösung haben, da das letztere nun das einfache ist, müssen wir auch für das Molekulargewicht im Bodenkörper die einfachen Werte annehmen.

Das Resultat der Arbeit ist demnach: die beiden Substanzen sind hier isodimorph und zwar krystallisieren sie bei viel Tribromphenol in der Form des reinen Tribromphenols und bei vorherrschendem Trichlorphenol in der Form des reinen Trichlorphenols, und für beide Modifikationen müssen wir annehmen, dass den Krystallen die einfachste Konstitution ihrer Moleküle, nämlich $C_6H_3Br_3O$ und $C_6H_3Cl_3O$ zukommt.

---

1) cf. Richter, Lehrbuch der organ. Chem. 1888. S. 665.

Ich gebe hier nun noch eine sorgfältig angestellte Untersuchung, die aber zu keinem Ergebnis führte, weil unvorhergesehene Störungen eintraten. Es wurden nämlich Versuche angestellt mit β-Naphtol und Naphtalin im Gleichgewicht gegen Essigsäure.

Das käufliche Naphtalin reinigte ich durch Umkrystallisieren aus Aethylalkohol.

Das β-Naphtol wurde zur Reinigung im Vacuum im H_2-Strome bei 210 Grad aus dem Oelbade destilliert und so als eine schneeweisse Masse erhalten.

Beide Substanzen im Gleichgewicht mit Wasser hatte F. W. Küster schon früher untersucht.[1]) Hierbei war er zu den Eingangs erwähnten Resultateu gekommen. Der Isomorphismus beider Verbindungen war in dieser Arbeit in gleicher Weise nachgewiesen, wie ich es für Dichlor- und Dibrombenzol gethan habe.

Zunächst suchte ich nun ein passendes Lösungsmittel. Es wurden ausführliche Versuche mit Aethyl- und Methylalkohol, ferner mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig angestellt.

Von allen untersuchten Lösungsmitteln erwies sich Eisessig am geeignetsten, und ich gebe deshalb nur die mit diesem angestellten Versuche hier wieder. Bei gelindem Erwärmen wurden 0,5 Gramm Naphtol schon in 2 Kubikcentimeter gelöst, nach 20 Stunden waren nur geringe Krystallspuren wieder ausgefallen.

0,5 Gramm Naphtalin lösten sich völlig in 4,2 Kubikcentimeter. Der Eisessig verbrauchte auch Jod, wie es Methyl- und Aethylalkohol gethan hatten[2]), nachdem er indessen mit

1) Zeitschr. f. phys. Chemie.

2) Methylalkohol hatte ich mit Jod und nach längerem Stehen mit Natronlauge versetzt und schliesslich aus dem Wasserbade destilliert. Dasselbe Verfahren wurde dreimal wiederholt; trotzdem ergab sich ein Verbrauch an Jod bei der Titration, so dass dem Anscheine nach reiner Methylalkohol allmählich freies Jod verbraucht.

Chromsäure destilliert war, zeigte sich dieser Verbrauch nur noch sehr gering.

Deshalb stellte ich alle folgenden Versuche mit diesem Eisessig an. 10 Kubikcentimeter hiervon verbrauchten nur etwa 0,24 Kubikcentimeter einer nahe $^1/_{10}$ normalen Jodlösung. Da aber bei der Titration der zu analysierenden Gemische höchstens 0,375 Kubikcentimeter Eisessig zur Verwendung kommen, so würde dies einen Unterschied von noch nicht 0,01 ccm der $^1/_{10}$ n Jodlösung machen, kann also vernachlässigt werden.

Nun untersuchte ich nochmals die Löslichkeit von Naphtol und Naphtalin in dem durch die Destillation mit der wässerigen Chromsäure etwas verdünnten Eisessig. 0,5 Gramm Naphtalin lösten sich noch nicht in 5, wohl aber in 10 Kubikcentimeter, Auf Zusatz eines halben Kubikcentimeters Wasser fand schon starkes Auskrystallisieren statt. 0,5 Gramm Naphtol in 5 Kubikcentimeter gelöst begannen erst nach Zusatz von 3,5 Kubikcentimeter Wasser wieder auszufallen. Der Eisessig ist danach nicht mehr zu verdünnen, weil er sonst zu wenig Naphtalin aufnimmt.

Nachdem im Eisessig ein passendes Lösungsmittel gefunden war, musste ein Verfahren ermittelt werden, um die Zusammensetzung der Lösung und des Bodenkörpers bestimmen zu können. In ähnlicher Weise wie F. W. Küster es in den Berichten[1]) angegeben hat stellte ich eine empirische Tabelle auf zur Ermittelung des Gehaltes an Naphtol.

Bei den Titrationen wurde immer ein gleiches Volumen Essigsäure, die wechselnde bekannte Mengen Naphtol enthielt, mit einer bestimmten Menge Natronlauge versetzt und, nachdem sich alles Naphtol gelöst hatte, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Zu einer gewissen Anzahl

---

1) Berichte 27, 1905.

Kubikcentimeter hiervon gab ich 100 Kubikcentimeter Wasser, erwärmte bis auf 60 Grad und fügte dann 25 ccm der Jodlösung hinzu. Die schnell geschlossenen und geschüttelten Flaschen liess ich stehen, bis sie erkaltet waren. Die Titration der kalten Lösungen erfolgte nach Zusatz einer überschüssigen Menge Schwefelsäure mit Thiosulfat.

Hierbei musste zunächst bestimmt werden, wie viel von einer vorhandenen Natronlauge zur Neutralisation der Essigsäure nötig war. Ich fand, dass 5 ccm des Eisessigs 25,603 ccm einer vorhandenen Natronlauge äquivalent waren.

Nun wurden 5 Kubikcentimeter der Säure mit der entsprechenden Menge Natronlauge und mit Wasser auf 100 Kubikcentimeter aufgefüllt. Hiervon wurden je 5 Kubikcentimeter titriert. Bei jeder Titration sollten aber, da Jod auf Naphtol nur in alkalischer Lösung wirkt, etwa 0,6 Kubikcentimeter Natronlauge im Ueberschuss sein; im ganzen müssten also die 100 Kubikcentimeter 26,60 + 12,00 ccm = 37,60 Kubikcentimeter Natronlauge enthalten.

Um jedesmal 40 Kubikcentimeter Natronlauge verwenden zu können, füllte ich 120 Kubikcentimeter Wasser mit Natronlauge bis 2000 ccm auf und nahm zu den folgenden Versuchen hiervon.

Jetzt konnte ich an die Ausarbeitung der Tabelle zur Bestimmung des Naphtolgehalts in Lösung herangehen.

Es wurden indessen bei den folgenden Versuchen, um eine grössere Genauigkeit zu erreichen, immer 15 Kubikcentimeter mit 100 Kubikcentimeter Natronlauge versetzt und bis zu 200 Kubikcentimeter aufgefüllt.

Abgewogene Mengen Naphtol wurden nun zur Bestimmung der Tabelle in Essigsäure bis zu einem bestimmten Volum gelöst, und davon 15 Kubikcentimeter wie eben angegeben behandelt. Von der so entstandenen Lösung wurden je 5 Kubikcentimeter in der unten genauer beschriebenen Weise titriert. Man hat zwar wechselnde Mengen Natronlauge, da, wenn viel

Naphtol gelöst ist, im gleichen Raumteil der Lösung viel weniger Essigsäuse enthalten ist als in der reinen Säure; die Analyse der zu bestimmenden Gemische wurde aber später ganz ebenso ausgeführt, so dass die empirisch aufgestellte Tabelle richtige Resultate geben muss. Allerdings war bei den späteren Versuchen auch Naphtalin in der Essigsäure gelöst; die hierdurch entstehenden Abweichungen sind aber unbedeutend.

Schwefelsäure wurde immer in so grossem Ueberschuss angewendet, dass hierauf die Aenderung der Menge der Natronlauge keinen Einfluss hatte.

Beim Titrieren wurden zuerst bei Gegenwart von Stärkelösung als Indikator etwa 0,8 Kubikcentimeter Thiosulfatlösung zu viel zugegeben, der Ueberschuss wurde mit $^1/_{50}$ normaler Jodlösung zurückgemessen, weil der Umschlag ein viel schärferer war, als wenn man bis zur Entfärbung Thiosulfat hinzufügt. Wenn man so bei durchfallendem Licht im freihängenden Glase titriert, verwandelt ein Tropfen der $^1/_{50}$ normalen Jodlösung deutlich die hellgrüne Färbung in eine dunkelblaue.

Durch mehrmalige Titration wurden folgende Werte bestimmt:

0,00160 gr N.	=	0,8 ccm Th.		0,0544 gr	=	0,271 ccm Th.		
0,01372 „ „	=	6,50 „ „		0,01634 „	=	7,78 „ „		
0,02039 „ „	=	9,50 „ „		0,03468 „	=	15,63 „ „		
0,04523 „ „	=	20,05 „ „		0,07073 „	=	30,81 „ „		

Hieraus ergiebt sich die Tabelle:

Thiosulf. ccm	β-Napht. gr	Δ $^1/_{10}$ mg	Thiosulf. ccm	β-Napht. gr	Δ $^1/_{10}$ mg
0	0,0000	19	5	0,0100	21
1	0,0019	20	6	0,0122	22
2	0,0039	20	7	0,0144	22
3	0,0059	20	8	0,0166	23
4	0,0079	20	9	0,0189	23

Thiosulf. ccm	β-Napht. gr	Δ 1/10 mg	Thiosulf. ccm	β-Napht. gr	Δ 1/10 mg
10	0,0212	23	21	0,0477	24
11	0,0235	23	22	0,0501	24
12	0,0258	23	23	0,0525	24
13	0,0281	23	24	0,0549	24
14	0,0305	24	25	0,0573	24
15	0,0329	24	26	0,0597	24
16	0,0353	24	27	0,0621	24
17	0,0377	25	28	0,0645	24
18	0,0402	25	29	0,0669	24
19	0,0427	25	30	0,0693	24
20	0,0452	25			

In der Figur IV sind die Werte, nach denen die Tabelle aufgestellt ist, eingezeichnet; indem das Naphtol als Abscisse und die dazu gehörigen Kubikcentimeter Thiosulfat als Ordinate eingetragen wurden.
Um das Naphtol auch in einem feuchten Bodenkörper bestimmen zu können, untersuchte ich, ob es sich trocknen lässt, ohne dass viel verloren geht.

Zunächst wurden 3 Lösungen hergestellt, die 0,0908, 0,0538 und 0,0363 gr Naphtol in 1ccm enthielten. Hiervon pipettierte ich je einen Kubikcentimeter in ein kleines Becherglas und stellte dies in den Exsiccator. Das Gewicht der Substanz in den Bechergläsern ergab sich dann:

n. 13 Std.:	0,1211	0,0692	0,0456	n. 17 Std.:	0,1145	0,0635	0,0430
„ 35 „	0,1070	0,0579	0,0396	„ 38 „	0,1040	0,0566	0,0389
„ 43 „	0,0995	0,0559	0,0386	„ 57 „	0,0960	0,0554	0,0380

Die Substanz hält also etwas Essigsäure ziemlich fest zurück. Ich stellte nun einen gleichen Versuch mit Naphtalin an, und zwar verwendete ich Lösungen mit 0,05634,

0,02817 und 0,01878 Gramm Naphtalin im Kubikcentimeter. Ein Kubikcentimeter wog nach 6 Stunden im Exsiccator:

0,0518 0,0242 0,0154 n. 8 Std.: 0,0514 0,0242 06,152
n. 21 Std.: 0,0514 0,0240 0,0144 „ 45 „ 0,0504 0,0230 0,0138

Es sind danach schon bei der ersten Wägung ziemlich bedeutende Mengen Naphtalin verdampft. Ein zweiter Versuch mit Naphtalin ergab ähnliche Resultate. Hiernach wäre es also kaum möglich, ein feuchtes Gemisch ohne Aenderung der Zusammensetzung zu trocknen.

Ich versuchte deshalb den Gehalt der Lösung an Naphtalin auf andere Weise zu ermitteln. Wir haben es hier mit ziemlich koncentrierter Essigsäure zu thun, worin bedeutende Mengen der Substanzen enthalten sind. Durch Titration findet man in bekannter Weise den Gehalt an β-Naphtol. Misst man ferner mit Barytwasser einen abgewogenen Kubikcentimeter der Lösung, so erhält man die Essigsäure in dem Kubikcentimeter. Wenn uns aber bekannt ist, wieviel Essigsäure und Naphtol in einer gewissen Gewichtsmenge der Flüssigkeit enthalten ist, so ergiebt sich als Rest das hierin gelöste Naphtalin.

Für die Bestimmung der Essigsäure verwendete ich eine empirische Barytwasserlösung. Zur Stellung der Essigsäure hiergegen wurde dreimal ein Kubikcentimeter der Säure = 1,0750 1,0726 1,0724 gr abgewogen und auf 50 Kubikcentimeter mit Wasser aufgefüllt.

Hiervon titrierte ich jedesmal 10 Kubikcentimeter mit Barytwasser und verbrauchte im Mittel aus je drei Titrationen 1) 30,09; 2) 30,03; 3) 30,08 ccm. Aus den drei Bestimmungen ergiebt sich als Mittel:

$$1 \text{ ccm Barytw.} = \frac{1{,}07333}{30{,}0666} = 0{,}03570 \text{ gr Essigs.}$$

Nun führte ich einige Analysen aus, um zu sehen, wie genau sich mit Hilfe des Vorhergehenden die Zusammensetzung einer Lösung ermitteln lässt.

0,9853 Gramm Naphtol und 1,0068 Gramm Naphtalin wurden mit 20 ccm Eisessig versetzt. Das Volumen der entstandenen Lösung beträgt etwa 21,79 Kubikcentimeter[1]).

15 Kubikcentimeter von dieser Lösung mit 100 ccm Natronlauge wurden längere Zeit erhitzt, bis sich alle abgeschiedene Substanz gelöst oder wenigstens verflüssigt hatte, damit sie kein Naphtol zurückhielt.

Nach dem Erkalten füllte ich die Lösung auf 200 ccm auf und titrierte hiervon mehrmals 5 ccm in bekannter Weise zur Bestimmung des darin enthaltenen Naphtols. Der Minderverbrauch betrug 7,164 7,189 7,212 ccm genau $^1/_{20}$ normaler Thiosulfatlösung, im Mittel sonach: 7,188 ccm Thiosulfat = 0,0148 gr Naphtol. In einem Kubikcentimeter der ursprünglichen Lösung von Naphtol und Naphtalin in Essigsäure wären folglich 0,0395 Gramm, und in den 21,79 ccm wären 0,861 Gramm Naphtol.

Nun wog ich 1 ccm der ursprünglichen Lösung = 1,0695 Gramm im 50 ccm Kolben ab, erhitzte mit Wasser und füllte schliesslich nach dem Erkalten bis zur Marke mit Wasser auf. 10 Kubikcentimeter hiervon neutralisierten 27,41 27,42 27,47 Kubikcentimeter Barytwasser. Für den Mittelwert: 27,43, ergeben sich 0,9773 Gramm Essigsäure und 0,0922 Gramm gelöste Substanz. In der ganzen ursprünglichen Lösung befänden sich dann 2,009 Gramm Naphtol und Naphtalin zusammen, während 1,9921 Gramm wirklich angewendet sind. Diese Differenz beträgt nur 0,8 Prozent, während viel zu

1) Um das Volum einer Lösung annähernd zu kennen, wurden die folgenden specifischen Gewichtsbestimmungen ausgeführt: Naphtalin (bei 24°) = 1,1820, Essigsäure (bei 24°) = 1,060, Naphtol (bei 24°) = 1,267. 2,1570 Gramm Naphtalin löste ich in 40 ccm Essigsäure, das specifische Gewicht der Lösung betrug: 1,058. 5,8810 Gramm Naphtol in 40 ccm Essigsäure gelöst ergab das specifische Gewicht: 1,0745. Das Volum einer Lösung wird danach für unsere Zwecke hinreichend genau bestimmt, wenn man zum Volum der Essigsäure 1) das Volum des gelösten Naphtols in festem Zustande und 2) für jedes gelöste Gramm Naphtalin einen Kubikcentimeter hinzufügt.

wenig Naphtol gefunden war; dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Naphtalin bedeutende Mengen Naphtol zurückgehalten hat.

Nun stellte ich einen zweiten Versuch an und, um jeden Fehler bei der Berechnung des Volumens zu vermeiden, wurden die Substanzen, 1,0135 Gramm Naphtol und 1,9935 Gramm Naphtalin, im 50 ccm Kölbchen abgewogen und bis zur Marke in Essigsäure gelöst.

Hiervon wurden 15 ccm mit 100 Kubikcentimeter Natronlauge, während alle Substanz geschmolzen war, einige Zeit auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln erhitzt. Der Minderverbrauch an Thiosulfat betrug bei der wie früher ausgeführten Analyse: 3,10; 3,26; 3,16 Kubikcentimeter. Nachdem nochmals längere Zeit alles geschmolzen war, beobachtete ich einen Minderverbrauch von: 3,31 3,20 3,33 Kubikcentimeter unserer Thiosulfatlösung. Das Mittel aus allen Titrationen ist: 3,20 ccm = 3,821 ccm $^1/_{30}$ normaler Lösung = 0,0075 Gramm Naphtol.

Hiernach finden wir als Gesamtmenge des angewendeten Naphtols 1,000 Gramm, während 1,0135 Gramm abgewogen sind, also eine Differenz von 1,3 Prozent. Hätten wir anstatt des Mittelwertes aus allen 6 Titrationen nur den aus den drei letzten benutzt, so wäre das Resultat ein besseres geworden. Nun wurde die Essigsäure und das Naphtalin in einem Kubikcentimeter bestimmt.

Ein Kubikcentimeter = 1. 1,0687; 2. 1,0650; 3. 1,0661 gr erforderte im Mittel aus mehreren Titrationen 1. 28,18; 2. 28,25; 3. 28,33 Kubicentimeter Barytwasser. Bei zwei weiteren Versuchen wurde gleich heisses Wasser zu einem abgewogenen Kubicentimeter gesetzt und gefunden: 1 ccm = 1,0686 gr = 28,28 ccm Barytwasser und 1 ccm = 1,0656 gr = 28,26 ccm Barytwasser.

Aus allen 5 Bestimmungen zusammen folgt: für 1,0668 gr sind 28,26 ccm Barytwasser (= 1,0068 gr Essigsäure) erforderlich.

Die angewendeten Mengen von Naphtol und Naphtalin zusammen berechnen sich hieraus zu 3,000 Gramm, während sich 3,007 ergeben sollte; Naphtalin sind 2,000 Gramm gefunden anstatt 1,994 gr, also eine gute Uebereinstimmung.

Nun führte ich noch eine Beleganalyse mit gleichem Resultat aus. Ich behandelte 1,5382 gr Naphtol und 1,3078 gr Naphtalin wie beim vorigen Versuch und erhielt schliesslich einen Minderverbrauch von im Mittel 5,6 ccm $^1/_{20}$ normaler Thiosulfatlösung, woraus sich die Gesamtmenge des Naphtols zu 1,501 ergiebt anstatt 1,538.

In 1 Kubikcentimeter = 1,0685 gr im Mittel wurden 0,0549 Gramm gelöste Substanz gefunden. Die Gesamtmenge des Gelösten beträgt hiernach 2,845 Gramm, während 2,846 wirklich angewendet sind.

Die Gesamtmenge der gelösten Substanz ist in allen Versuchen genau bestimmt. Nur muss darauf geachtet werden, dass bei der Ermittelung des Naphtols lange genug erhitzt und häufig geschüttelt wird, da sonst leicht Verluste an Naphtol eintreten, wie die ersten vorläufigen Versuche zeigen.

Sonach war ein Weg gefunden, das Naphtol und Naphtalin in einem Kubikcentimeter Lösung zu bestimmen; kennt man aber das Volum der Lösung, so weiss man, wie viel von beiden Substanzen überhaupt gelöst ist, und da man immer bekannte Mengen zu jedem Versuch verwendet, ergiebt sich, wie viel für den Bodenkörper übrig bleibt.

Nach Beendigung dieser Voruntersuchungen stellte ich die Gemische für die eigentlichen Versuchsreihen her, und zwar kam von jeder Substanz so viel zur Anwendung, dass insgesamt jedesmal etwa 10 gr Bodenkörper zu erwarten waren. Die bestimmten Mengen Naphtol und Naphtalin wurden in grosse Reagensgläser hineingewogen und dann im Kohlensäure-

strom zusammengeschmolzen. Nachdem die Schmelze im Kohlensäurestrom erkaltet war, wurden die Gläser zerschlagen und die möglichst fein pulverisierten Substanzen in vorher gewogene Flaschen gethan, deren Gewicht dann wieder bestimmt wurde. In der Tabelle auf Seite 80 finden sich die betreffenden Gewichtsmengen.

Zu den abgewogenen Gemischen fügte ich 20 ccm Essigsäure, durch die zwei Stunden lang Kohlensäure geleitet war. Auch wurde aus jeder Flasche vor dem Hinzugeben der Essigsäure die Luft durch Kohlensäure verdrängt und schliesslich, nachdem die etwa beim Einfüllen der Säure eingedrungene Luft nochmals durch Kohlensäure ausgetrieben war, wurden die Flaschen schnell verschlossen. Sie kamen darauf in den Schüttelapparat im Thermostaten und blieben darin sieben Tage bei einer Temperatur von 25 Grad.

Die Lösungen wurden danach an einer starken Saugpumpe möglichst schnell filtriert. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Filtrats und des Bodenkörpers wurde, wie früher besprochen ist, nur die Flüssigkeit analysiert. Da immer eine gleiche bekannte Menge Essigsäure angewendet ist, erhalte ich das Volumen der Flüssigkeit aus der in 1 ccm enthaltenen Säure.

Damit das Naphtalin kein Naphtol zurückhielt, wurde immer mehrmals längere Zeit bis zum Schmelzen erhitzt und von neuem titriert, bis sich konstante Werte ergaben. Bei der Bestimmung der Essigsäure erhitzte ich ebenfalls wiederholt bis alles geschmolzen war und führte stets eine Anzahl von Parallelversuchen aus. Die schliesslich gefundenen Resultate sind in der Tabelle auf Seite 80 zusammengestellt.

Die Menge des gelösten Naphtalins in 1 ccm steigt und fällt ziemlich unregelmässig, entfernt sich aber bei den ersten sechs Versuchen nicht weit von dem Werte 0,06, zu dem sie im elften auch wieder herabsinkt. Das Naphtol in einem



	Naphtol abgewogen (gr)	Naphtalin abgewogen (gr)	Prozente Naphtol	Substanz in den Flaschen (gr)	1 ccm Lösung = gr	Naphtol in 1 ccm	Naphtalin in 1 ccm	Volum der ganzen Lösung	Naphtol in der ganzen Lösung	Naphtalin in der ganzen Lösung	Naphtol im Bodenkörper	Naphtalin im Bödenkörper
1.	0,0000	11,5376	0,00	11,5376	1,0607	0,0000	0,0569	21,18	0,000	1,205	0,000	10,333
2.	1,4839	11,5100	12,37	11,6170	1,0609	0,0432	0,0624	22,06	0,953	1,376	0,360	8,928
3.	2,8658	9,4583	23,25	12,0702	1,0643	0,0904	0,0535	23,10	2,089	1,236	0,718	8,027
4.	4,2351	8,7065	32,73	12,6415	1,0692	0,1317	0,0599	24,23	3,191	1,451	0,946	7,053
5.	5,6282	7,6646	42,35	12,9511	1,0721	0,1674	0,0538	24,99	4,184	1,341	1,301	6,125
6.	7,0020	6,6312	51,36	13,3150	1,0753	0,1912	0,0681	26,06	4,982	1,775	1,857	4,702
7.	8,3940	5,3012	61,29	13,5374	1,0761	0,2045	0,0890	27,17	5,556	2,418	2,741	2,822
8.	9,6754	4,2616	69,57	13,6944	1,0746	0,2194	0,0852	27,62	6,059	2,353	3,468	1,814
9.	11,1630	3,2200	77,63	14,1688	1,0756	0,2167	0,0794	27,28	5,913	2,166	5,087	1,004
10.	12,5272	2,1828	85,16	14,5411	1,0748	0,2235	0,0730	27,32	6,107	1,995	6,273	0,165
11.	13,9741	1,1569	92,36	14,9026	1,0753	0,1994	0,0643	26,20	5,225	1,685	8,535	—0,543 !
12.	15,1821	0,0000	100,00	15,1821	1,0747	0,2132	0,0000	24,34	5,192	0,000	9,990	0,000

Kubikcentimeter wächst hingegen von 1—8 kontinuierlich und ist für 8—12 ziemlich konstant.

Wie man aus 11) sehen kann, muss aber noch irgend ein unbekannter Faktor störend eingreifon, denn nach der Art unserer Berechnung wäre hier mehr Naphtalin in der Lösung als überhaupt angewendet ist.

Es wurde deshalb nochmals eine gauze Versuchsreihe ähnlich wie die obige sorgfältig durchgearbeitet.

Das hierzu verwendete Naphtol und Naphtalin war wie früher gereinigt. Dann stellte ich eine Essigsäure und Natronlauge von möglichst gleicher Zusammensetzung wie beim ersten Versuch her.

Die Säure wurde wie früher mit Chromsäure destilliert und 157 1/10 n normal gemacht. Bei ihrer genauen Stellung gegen Barytwasser ergaben 1,0618 und 1,0689 gr Essigsäure (ccm) im Mittel: 49,42 und 49,80 ccm Barytwasser (eigentlich natürlich: 49,42 . 5 und 49,80 . 5). Hieraus ergiebt sich, dass einem Kubikcentimeter Barytwasser im Mittel 0,021472 gr Essigsäure entsprechen.

Auch eine ähnliche Natronlauge wie vorher kam zur Verwendung, während die frühere 29,14 1/10 normal war, war die jetzt hergestellte 29,15 1/10 normal.

Zur Bestimmung des Naphtols benutzte ich eine empirische Thiosulfat- und Jodlösung. Die Thiosulfatlösung, mit einer genau 1/20 normalen Jodlösung gemessen, zeigte sich 0,5836 1/10 normal.

Nach einem Vergleich mit einer Jodlösung, die 5,3732 gr im Liter enthielt, war die Thiosulfatlösung 0,5843 1/10 normal. Als Mittel aus beiden Bestimmungen wurde angenommen, die Thiosulfatlösung ist 0,5840 1/10 normal.

Der Faktor der empirischen Jodlösung konnte nun mit Hülfe der Thiosulfatlösung festgestellt werden: er wurde = 1,0355 gefunden.

Um den Naphtolgehalt der Essigsäurelösungen bestimmen zu können. arbeitete ich nochmals eine neue Tabelle aus, indem ich folgende Versuche ausführte: I. 3,8957, II. 7,6772 und III. 10,5370 Gramm Naphtol wurden in Essigsäure bis zu einem Volumen, von 50 ccm gelöst. Von allen drei Lösungen nahm ich einmal 15 ccm und ein zweites Mal 10 ccm und 5 ccm der reinen Säure, versetzte diese Mengen mit 100 ccm der Natronlauge und füllte, nachdem alles abgeschiedene Naphtol gelöst war, bis zur Marke (200 ccm) auf. Von der ersten und dritten Lösung behandelte ich auch 5 ccm + 10 ccm reine Essigsäure in der gleichen Weise.

Von allen diesen Lösungen wurden jedesmal 5 ccm in bekannter Weise titriert. In den 3 aus I. folgenden Versuchen ergab sich ein Minderverbrauch unserer Thiosulfatlösung von:

$$1)\ \left.\begin{matrix}12{,}03\\12{,}06\end{matrix}\right\}\ 12{,}04\ \text{ccm} = 14{,}11\ \text{ccm}\ {}^1/_{20}\ \text{n},$$

$$2)\ \left.\begin{matrix}8{,}28\\8{,}22\end{matrix}\right\}\ 8{,}25\ \text{„} = 9{,}66\ \text{„}\ {}^1/_{20}\ \text{n},$$

$$3)\ \left.\begin{matrix}4{,}18\\8{,}22\end{matrix}\right\}\ 4{,}18\ \text{„} = 4{,}90\ \text{„}\ {}^1/_{20}\ \text{n};$$

ebenso fand ich aus II. im Mittel jedesmal aus mehreren Titrationen einen Minderverbrauch von:

1) 22,31 ccm = 26,14 ccm $^1/_{20}$ n,
2) 15,32 „ = 17,95 „ $^1/_{20}$ n;

und schliesslich bei III. einen solchen von:

1) 30,11 = 35,28 $^1/_{20}$ n,
2) 20,54 = 24,06 $^1/_{20}$ n,
3) 10,61 = 12,43 $^1/_{20}$ n.

Hiernach ergiebt sich die Kurve V, die mit der früheren nicht ganz zusammenfällt.

Mit Hülfe der hier etwa dreimal verkleinert wiedergegebenen Kurve konnte ich den Gehalt der Lösungen an β-Naphtol bestimmen.

Bei der ersten Versuchsreihe hatte ich nicht untersucht, ob das Naphtol auf Barytwasser oder Essigsäure einwirkt, weil die Bestimmung der gelösten Substanz bei den Beleganalysen gute Resultate ergeben hatte. Jetzt fand ich: Naphtol in Alkohol gelöst verbraucht allerdings etwas Barytwasser und ebenso eine heiss gesättigte wässerige Lösung. Nun stellte ich eine bei 25 Grad gesättigte Lösung von Naphtol in Wasser her und unterwarf 10 ccm hiervon der Titration. Der erste Tropfen Barytwasser wurde zwar entfärbt, der zweite brachte aber schon dauernde Färbung hervor. 10 ccm derselben Lösung mit feingepulvertem Naphtol versetzt verbrauchten etwa 0,1 ccm Barytwasser, die ganz schwachrote Färbung wurde bei weiterer Zugabe von Barytwasser nur sehr langsam intensiver. Es ist deshalb nötig, vor der Titration die kalte Lösung zu filtrieren.

Ich prüfte auch, ob das Filter Essigsäure zurückhält — bei allen Versuchen wurden die gleichen mit Fluss- und Salzsäure ausgezogenen Filter benutzt —. 1,0719 gr Essigsäure im im 50 ccm Kolben abgewogen füllte ich mit Wasser auf und nahm hiervon zweimal je 10 ccm. Sie brauchten 49,85 und 49,88 ccm Barytwasser, so dass 1 ccm Barytwasser = 0,02150 und 0,02148 gr Essigsäure. Der übrige Teil wurde filtriert, — die ersten Kubikcentimeter wurden weggeschüttet — und 10 ccm des Filtrats verbrauchten ebenfalls 49,88 ccm Barytwasser; das Filtrieren hat also keine irgend merkliche Veränderung hervorgebracht. Nun musste auch gesehen werden, ob das Naphtol beim Filtrieren Essigsäure zurückhält. Hierzu wog ich 0,3926 Gramm Naphtol und 1,0707 Essigsäure im 50 ccm Kolben ab und füllte ihn bis zur Marke mit Wasser auf. Nach häufigem Schütteln und mehrstündigem Stehen

wurde filtriert. Vom ersten Filtrat brauchten 10 Kubikcentimeter 49,70 ccm Barytwasser, vom zweiten 50,02, vom dritten 50,18 und vom vierten 50,38. Das Naphtol hält also anfangs etwas Essigsäure zurück.

Sehr gute Resultate ergaben sich, wenn man vorher bis zum Schmelzen des Naphtols erhitzt und nach dem Erkalten filtriert und titriert. 0,2169 gr Naphtol und 1,0670 gr Essigsäure in der eben angegebenen Weise behandelt gebrauchten: 49,75; 49,78; 49,78 ccm Barytwysser. Einem Kubikcenticentimeter der Barytlösung entsprechen hier 0,02145 und 0,02143 Gramm Essigsäure, was mit dem früher gefundenen Resultat (0,02147) hinreichend übereinstimmt. Bei einem Parallelversuch wurden 0,2282 Gramm Naphtol und 1,0676 Gramm Essigsäure verwendet. Zur Titration waren 49,75 und 49,75 ccm Barytwasser erforderlich, wonach 1 ccm Barytwasser 0,02146 Gramm Essigsäure äquivalent ist. Dle Essigsäure in der Lösung kann also mit grösster Genauigkeit bestimmt werden, wenn man unter häufigem Schütteln, während alle Substanz geschmolzen ist, einige Zeit erhitzt, erkalten lässt und die kalt filtrierte Lösung titriert.

Die 12 Gemische für die Hauptversuche wurden nun in etwas anderer Weise als früher hergestellt. Die Substanzen wog ich direkt in die Flaschen hinein, aus denen ich dann die Luft durch Kohlensäure verdrängte. Hierzu kamen 20 ccm Eisessig, durch den eine Stunde lang ein Kohlensäurestrom gegangen war.

Nach dem Einpipettieren der Essigsäure leitete ich nochmals Kohlensäure in die Flaschen. Die Gemische wurden nun auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Substanz in Lösung ging, was für das reine Naphtol etwa bei 50 Grad und für das reine Naphtalin bei 69 Grad eintrat. Die Flaschen, in denen sich also kein Bodenkörper mehr befand, kamen sofort in den Schüttelapparat im Thermostaten bei 45 Grad. Unter beständigem Rühren liess ich die Temperatur in 5 Stunden allmählich bis auf 25 Grad sinken und stellte nun den Thermo-

staten ein, so dass die Temperatur 20 Stunden konstant dieselbe blieb (25°). Nach dieser Zeit wurden bei einer Zimmertemperatur von 21,5 Grad, die Lösungen möglichst schnell mit einer starken Saugpumpe filtriert.

Zur Bestimmung der Mengen der überhaupt gelösten Substanz, wog ich stets einen Kubikcentimeter wie früher im 50 Kubikcentimeter Kolben genau ab und behandelte ihn in der oben beschriebenen Weise.

Wir geben hier als Beispiel die so bei dem ersten Versuch gefundenen Zahlen wieder:

	Lösung angew. gr	Barytw. gebraucht ccm	Mittel	Entsprech. Essigsäure	Gelöst	Gelöst in 1 gr	Mittel gelöste Subst.
I.	1,071	44,03 43,98	44,00	0,9451	0,1265	0,1181	0,1181.
	1,0713	44,00 44,00	44,00	0,9451	0,1262	0,1181	

Ueberall wurden wie in I wenigstens zwei Parallelversuche ausgeführt, die durchweg sehr gut übereinstimmten. Die gefundenen Zahlen sind aus der Tabelle Seite 86 zu ersehen.

Nachdem so ermittelt war, wie viel Substanz in einem Gramm gelöst ist, wollte ich auch genau wissen, wie viel Naphtol sich in einem Gramm befindet.

Um genau die Menge des Naphtols in einem Gramm Lösung zu erhalten, wurden auch die zur Naphtoltitration verwendeten Kubikcentimeter der Essigsäurelösung gewogen. Ich berechnete nun das Gewicht der ganzen Lösung ebenso wie bei der ersten Versuchsreihe das Volum der gesamten Lösung bestimmt war. Analog wie dort ergeben sich auch die gelösten Mengen Naphtol und Naphtalin und die im Bodenkörper verbleibenden Teile.

Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle:



	Naphtol angewendet	Naphtalin angewendet	Essigsäure in 1 gr Lösung	Naphtol in 1 gr Lösung	Naphtalin in 1 gr Lösung	Naphtol in der ganzen Lösung	Naphtalin der ganzen Lösung	Naphtalin im Bödenkörper	Naphtol im Bodenkörper
1.	0,0000	11,4377	0,8819	0,0000	0,1183	0,0000	2,847	8,590	0,000
2.	1,4958	10,3680	0,8086	0,0495	0,1419	1,300	3,727	6,641	0,196
3.	2,7798	9,4314	0,7687	0,0801	0,1507	2,212	4,178	5,253	0,568
4.	4,1646	8,7159	0,7892	0,1190	0,0918	3,203	2,469	6,247	0,962
5.	5,5669	7,5347	0,7696	0,1404	0,0900	3,874	2,483	5,052	1,693
6.	6,9774	6,5612	0,7312	0,1686	0,1002	4,895	2,910	3,651	2,082
7.	8,3830	5,2715	0,7004	0,1882	0,1114	5,705	3,378	1,894	2,678
8.	9,6820	4,2952	0,6887	0,1902	0,1211	5,865	3,734	0,561	3,817
9.	11,1760	3,2082	0,7000	0,1930	0,1097	5,773	3,327	—0,119	5,403
10.	12,4547	2,2082	0,6898	0,1854	0,1248	5,708	3,841	—1,633	6,747
11.	13,9914	1,2456	0,7133	0,1774	0,1093	5,282	3,203	—1,957	8,708
12.	15,2419	0,0000	0,7963	0,2060	0,0023	5,494	0,062	—0,062	9,748

Vergleicht man die Mengen gelösten Naphtols mit denen beim ersten Versuche, so findet man, dass hier überall (mit Ausnahme von 2) weniger Naphtol in 1 ccm der Lösung ist, während jetzt durchweg bedeutend mehr Naphtalin darin ist.

Wie früher in 10 ergiebt sich nun sogar in 9, 10, 11 mehr Naphtalin in der Lösung, als überhaupt angewendet ist.

Hierfür könnte man verschiedene Ursachen vermuten. Zunächst wird man denken, dass Naphtol mit Essigsäure Acetyl bildet. Hierdurch würde weniger Essigsäure und Naphtol gefunden und alles Acetyl käme als Naphtalin in Anrechnung.

Gegen diese Annahme spricht aber, dass in dem zwölften Versuche die durch die Naphtoltitration gefundene Menge mit der durch die Essigsäuretitration erhaltenen ziemlich genau übereinstimmt, so dass sich hier jedenfalls Acetyl in beträchtlicher Menge nicht gebildet haben kann. Es wurden trotzdem noch einige Versuche ausgeführt, ob sich beim Erhitzen bis 70 Grad so viel Acetyl bildet, dass es von Einfluss auf unsere Resultate sein könnte. 4,5020 gr Naphtol wurden mit 10,6813 gr Essigsäure versetzt und bei 40 Grad erwärmt bis alles gelöst war. Dann wurde 1 ccm = 1,0682 gr von dieser Lösung in bekannter Weise behandelt und mit Barytwasser titriert. Im Mittel wurden 34,96 ccm = 0,7509 gr Essigsäure gefunden. Noch einmal 1,0664 gr der Lösung ebenso behandelt, verbrauchten 34,88 ccm Barytwasser = 0,7492 gr Essigsäure. Nun wurde die Temperatur der Lösung 3 Stunden bei 70 Grad gehalten und wieder titriert. 1,0618 gr neutralisierten jetzt 34,68 ccm Barytwasser = 0,7449 gr Essigsäure, und 1,0621 gr neutralisierten 34,76 ccm Barytwasser = 0,7466 gr Essigsäure. Vor dem Erhitzen war also in 1 gr Lösung nach den beiden ersten Versuchen 0,2970 und 0,2974 gr Naphtol und nach dem Erhitzen: 0,2984 und 0,2970 gr. Es haben sich also hier keine nachweisbaren Mengen Acetyl gebildet.

Nun ist es möglich, die merkwürdige Erscheinung, dass mehr Naphtalin in der Lösung gefunden ist, als angewendet war,

durch die Bildung von Krystallessigsäure zu erklären. Es verschwindet dann ein Teil der Essigsäure als Lösungsmittel, wenn sie sich mit dem Bodenkörper zu Krystallessigsäure verbindet. Für die Annahme der Bildung von Krystallessigsäure sprechen nun eine Reihe von Umständen.

Erstens ist zu viel Naphtalin, d. h. zu viel Lösung überhaupt gefunden; zweitens, ergaben sich vielfach, während 25 ccm Lösung etwa zu erwarten waren, trotz der kräftigen Saugpumpe und starken Abpressens nur etwa 10 ccm Filtrat. Bei der früher ausgeführten Versuchsreihe wurde aber viel mehr flüssige Lösung erhalten, weil nicht alle Substanz gelöst war und daher nicht mit Krystallessigsäure krystallisieren konnte. Dadurch wird es auch erklärt, dass hier bei drei Versuchen zuviel Naphtalin gefunden ist und dort nur bei einem, denn früher konnte sich eben nicht soviel Krystallessigsäure bilden, da die Temperatur nur wenig über 25 Grad stieg und sich der Bodenkörper nur teilweise löste.

Schliesslich scheinen die Bildung von Krystallessigsäure die früher erwähnten Wägungen (vergleiche Seite 74) zu beweisen, wo das Naphtol so hartnäckig Essigsäure zurückhielt, während dies beim Naphtalin anscheinend nicht der Fall war.

Wahrscheinlich verbindet sich also nur das Naphtol mit Essigsäure zu Krystallessigsäure, und diese Modifikation ist nicht isomorph mit dem aus dem Eisessig krystallisierenden Naphtalin. Dies erklärt auch, weshalb durchgehends fast gleiche Mengen Naphtalin in einem Gramm der Lösung enthalten sind.

Jedenfalls kann die ausgeführte Untersuchung von β-Naphtol und Naphtalin im Gleichgewicht gegen Essigsäure keinen Aufschluss über die Grösse der Moleküle im Bodenkörper geben, da wir es offenbar nicht mit völlig isomorph aus der Essigsäure krystallisierenden Substanzen zu thun haben.

Die vorstehenden Untersuchungen haben also ergeben, dass die Krystallmoleküle der geprüften Verbindungen sehr einfache Gebilde sind, indem sie nur dieselbe respektive die doppelte Grösse besitzen, wie die fraglichen Gasmoleküle, die mit den chemischen identisch sind.

Dieses Resultat steht in voller Uebereinstimmung mit dem eingangs citierten, von F. W. Küster erhaltenen, es findet aber noch eine weitere willkommene Stütze in einer Arbeit Fock's, welche erschien,[1]) als die vorliegende Experimentaluntersuchung durchgeführt war. Der Autor gelangt hier an der Hand der üblichen Rechnungen, die sich auf Versuche Muthmann's[2]) gründen, zu dem Schlusse, dass die Krystallmoleküle des primären Kaliumarseniates mit den einfachen chemischen Molekülen identisch sind, während beim Kaliumperchlorat, Kaliumpermanganat und Rubidiumpermanganat die Krystallmoleküle durch Zusammentritt je zweier chemischen Moleküle gebildet werden.

Es sind somit 9 krystallisierte Systeme, die teils von anorganischen, teils von organischen Substanzen gebildet werden, auf die Grösse ihrer Krystallmoleküle hin untersucht worden und es hat sich ergeben, dass letztere keinen zusammengesetzteren Bau haben, als wie wir ihn bei Gasen und Flüssigkeiten ebenfalls antreffen. Die Wahrscheinlichkeit ist deshalb gross, dass die Verschiedenheit

---

1) Ber. 1895, 2734 ff.

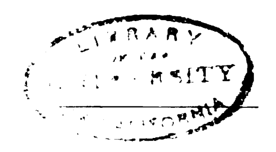
2) Zeitschr. f. Krystallog. *23*, 368.

der drei Aggregatzustände ganz allgemein nicht auf die Verschiedenheit der Molekulargrösse zurückgeführt werden darf, sondern dass der wesentliche Unterschied in erster Linie rein energetischer Natur ist.

Die Erkenntnis dieser Thatsache dürfte das ihre dazu beitragen, so manche vage, höchst überflüssige Spekulation sowohl aus der Chemie, wie auch aus der Krystallographie und Mineralogie zu entfernen. Die ganzen, von vielen Forschern so weit ausgesponnenen[1]) Vorstellungen über das Zustandekommen und die Eigenschaften der Moleküle fester Körper, die vor wenigen Jahren noch selbst bei einem Ostwald sichtliche Verwirrung anrichten konnten,[2]) werden verschwinden, um besseren, d. h. umfassenderen Theorien Platz zu machen. Zu diesen dürften in erster Linie die Lehren Sohnke's über den molekularen Aufbau krystallisierter Substanzen gehören.

1) Siehe z. B die zahlreichen neueren Arbeiten von Retgers.

2) Siehe die Widersprüche der Seiten 826 und 856 im Bande I des grossen Lehrbuchs.



Druckfehlerberichtigung.

Lies auf Seite 64 vorletzte Spalte:

$$\frac{Cb}{Ca} \cdot 10 \quad \text{statt} \quad \frac{Cb}{Ca}.$$

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Es sei mir gestattet meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Professor Dr. Th. Zincke

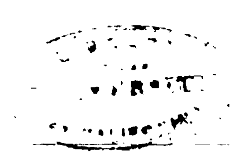
für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Hülfsmittel des Institutes zur Verfügung stellte und

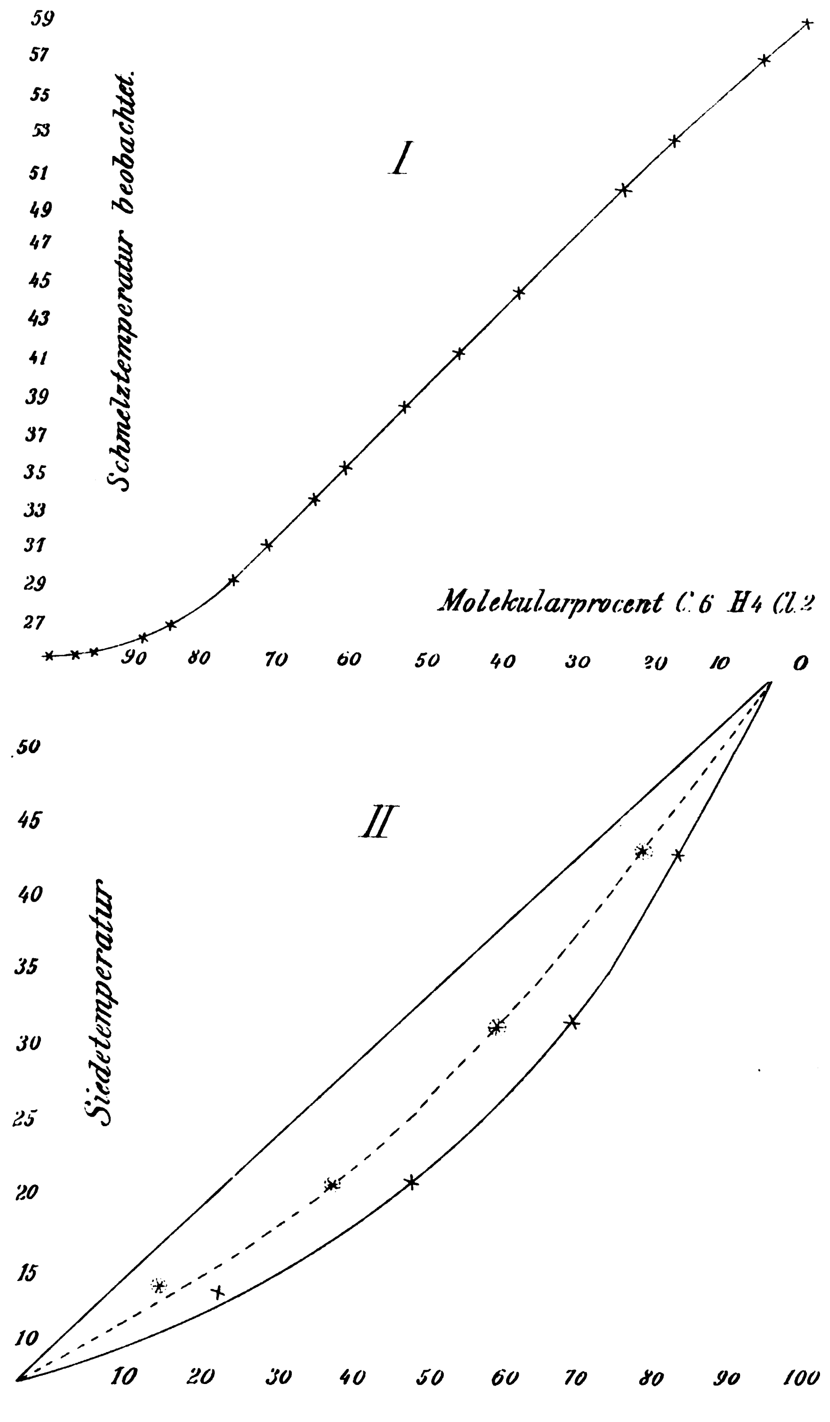
Herrn Professor Dr. F. W. Küster

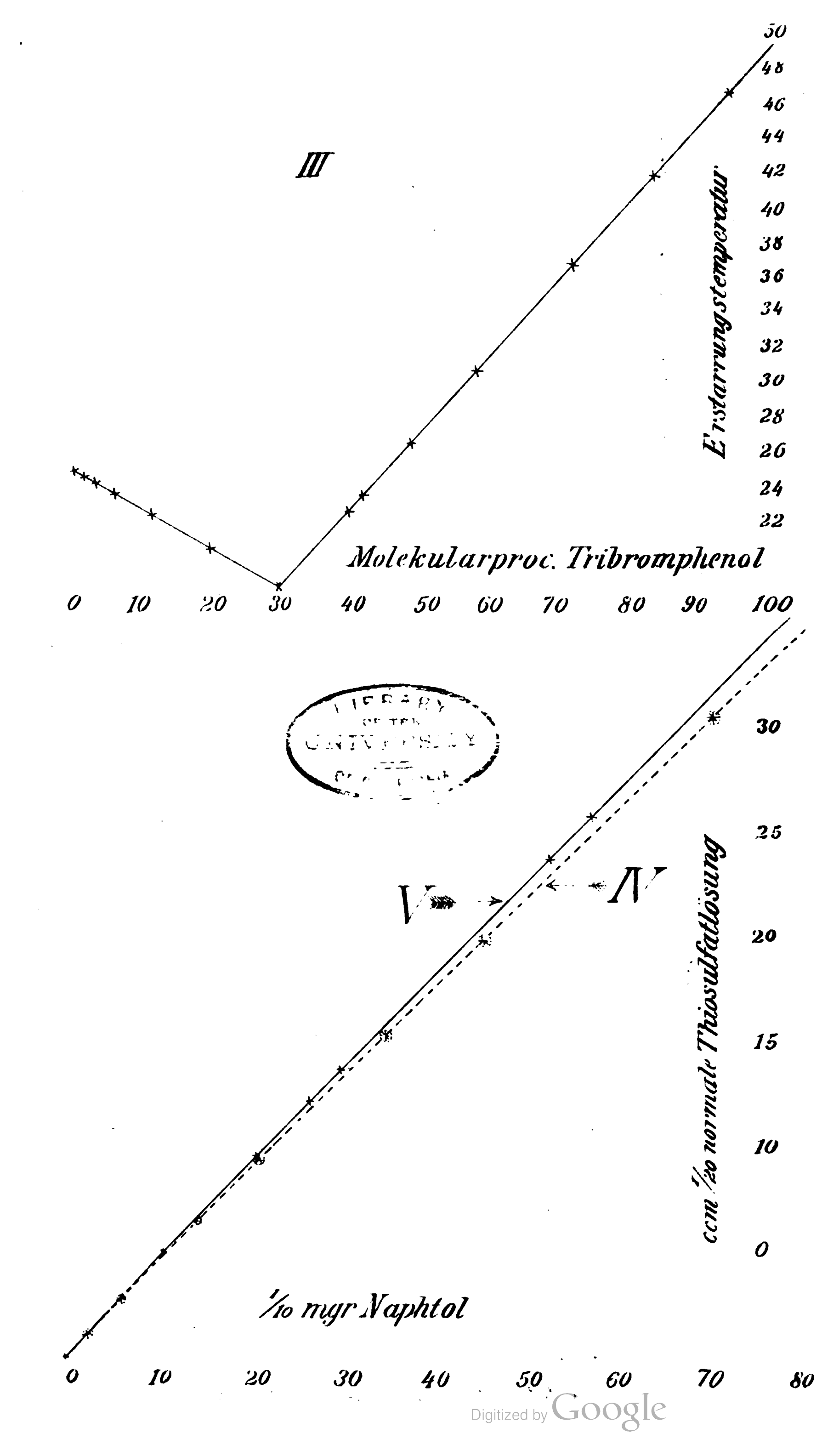
für die Anregung zu der Arbeit und die stets bereite Unterstützung bei ihrer Ausführung, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Walter Würfel, Sohn des Konditors Wilhelm Würfel, evangelischer Konfession, wurde am 1. Januar 1874 zu Zerbst geboren. Vom 6. bis zum 9. Jahre ging ich in die Vorschule des Herzoglichen Friedericianums (Gymnasium und Realprogymnasium, die bis Tertia vereinigt sind) und und trat 1883 in die Sexta dieser Anstalt. Von Tertia an besuchte ich das Realprogymnasium und verliess es 1891 mit dem Zeugnis der Reife für Prima. Von 1891—93 war ich ein Schüler des Herzoglichen Friedrichsrealgymnasiums zu Dessau und erhielt dort das Zeugnis der Reife. Vom S. S. 1893 an widmete ich mich nun dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften auf der Universität Marburg und bestand hier am 20. Mai 1896 das Examen rigorosum.




I
Schmelztemperatur beobachtet.
59
57
55
53
51
49
47
45
43
41
39
37
35
33
31
29
27
Molekularprocent C 6 H 4 Cl 2
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
II
Siedetemperatur
50
45
40
35
30
25
20
15
10
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
* Molekularprocent Dibrombenzol
x Gewichts Procent Dibrombenzol



III
Erstarrungstemperatur
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
Molekularproc. Tribromphenol
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
V
IV
ccm 1/20 normale Thiosulfatlösung
30
25
20
15
10
0
1/10 mgr Naphtol
0
10
20
30
40
50
60
70
80

